

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
EDUARDO MIODUSKI SZESZ

**ADESÃO ANÓDICA DE BIOVIDROS EM TITÂNIO LIGADO COMO MÉTODO PARA
INDUÇÃO DE BIOATIVIDADE**



CURITIBA
2016

EDUARDO MIODUSKI SZESZ

**ADESÃO ANÓDICA DE BIOVIDROS EM TITÂNIO LIGADO COMO MÉTODO PARA
INDUÇÃO DE BIOATIVIDADE**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia e Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski

**CURITIBA
2016**

S997a

Szesz, Eduardo Mioduski

Adesão anódica de biovidros em titânio ligado como método para indução de bioatividade / Eduardo Mioduski Szesz. – Curitiba, 2016.
97 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia , Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientador: Carlos Maurício Lepienski .

Bibliografia: p. 91-97.

1. Vidro. 2. Vidro – Indústria. 3. Vidro – Fusão. 4. Titânio. 5. Cerâmica (Tecnologia). I. Universidade Federal do Paraná. II. Lepienski, Carlos Maurício. III. Título.

CDD: 620.144



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e sete de Julho de dois mil e dezesseis às 09:30 horas, na sala Anfiteatro A, Bloco PC, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **EDUARDO MIODUSKI SZESZ** para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: "**ADESÃO ANÓDICA DE BIOVIDROS EM TITÂNIO LIGADO COMO MÉTODO PARA INDUÇÃO DE BIOATIVIDADE**". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (UFPR), EVALDO RIBEIRO (UFPR), GELSON BISCAIA SOUZA (UEPG), NEY PEREIRA MATTOSO FILHO (UFPR), PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR (PUC/PR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, CARLOS MAURICIO LEPIENSKI, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 27 de Julho de 2016.

Prof CARLOS MAURICIO LEPIENSKI
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

Prof EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

Prof GELSON BISCAIA SOUZA
Avaliador Externo (UEPG)

Prof NEY PEREIRA MATTOSO FILHO
Avaliador Interno (UFPR)

Prof PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR
Avaliador Externo (PUC/PR)

PROF DR. CÉSAR A. DARTORA
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Ao Senhor e Salvador Jesus Cristo, por sua redenção e graça.

*À minha amada esposa, Ana Paula, por seu amor, cuidado, paciência, e incentivo em todos os
momentos.*

Aos meus familiares e amigos por sempre desejarem meu crescimento e vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu amor, graça e misericórdia sobre minha vida.

Agradeço à minha esposa Ana Paula por sempre me apoiar e me ajudar em toda a minha caminhada, não só a acadêmica, mas a da vida.

Agradeço aos meus pais por sempre me ensinarem a buscar a Deus, a sua sabedoria e seu conhecimento.

Agradeço ao Prof. Dr Carlos Mauricio Lepienski pela orientação.

Agradeço aos meus colegas de grupo de pesquisa por toda a ajuda prestada que possibilitou a realização deste trabalho. Agradeço especialmente ao Bruno Leandro Pereira pela ajuda inestimável na preparação da solução SBF.

Agradeço ao professor Evaldo Ribeiro pelas medições de espectroscopia Raman.

Agradeço à Irineu Vitor Leite da empresa Neoortho por, quando necessário, me dispensar de atividades da empresa para que eu pudesse me dedicar a este trabalho.

Agradeço aos meus colegas de trabalho na Neoortho, Juliano Costa e Davi Pereira Serafini pelas discussões sobre este trabalho.

Por fim, agradeço aos membros da banca pelo tempo dedicado a leitura dessa tese e pelas contribuições para o fechamento desse trabalho.

RESUMO

O titânio e suas ligas têm sido extensivamente utilizados na área médica na fabricação de implantes e próteses ortopédicas devido à biocompatibilidade destes materiais. Em muitos casos, há a necessidade que a osseointegração seja alcançada para uma boa fixação da prótese. Revestimentos bioativos são empregados para que este objetivo seja alcançado. Tradicionalmente, revestimentos de hidroxiapatita obtidos por *plasma spray* são utilizados em próteses. No entanto, alternativas à hidroxiapatita como os biovidros podem vir a ser utilizados. Os biovidros são materiais osteoindutores reconhecidos como altamente bioativos. Foi investigado o uso da técnica de adesão anódica de biovidros em Ti ligado (Ti-6Al-4V) como método para indução de bioatividade. A adesão entre Ti ligado e os biovidros 52S4.6 e 45S5 foi obtida. A variação dos parâmetros de processo resultaram em modificações da forma da curva de corrente vs tempo, utilizada para monitorar o processo de adesão, de maneira concordante com o relatado na literatura. Foi evidenciada a formação da camada de depleção de sódio no biovidro após a aplicação da adesão anódica. A separação mecânica do biovidro e metal após a aplicação do processo de adesão resultou em regiões com uma camada superficial modificada sobre o Ti ligado e na presença de pequenas partículas de biovidro ainda aderidos ao substrato metálico. Resultados de indentação instrumentada e risco mostraram que a camada modificada possui espessura nanométrica e é bem aderida ao substrato de Ti ligado, além de possuir baixa dureza e módulo de elasticidade com valor mais próximo ao do osso cortical do que o biovidro e o Ti ligado. A capacidade de formação de apatita *in vitro* do biovidro submetido à adesão anódica não foi alterada pela aplicação deste processo. Testes de bioatividade *in vitro* mostraram que a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica com tempo de tratamento de 9 h seguida pela separação mecânica entre biovidro e metal é um meio efetivo de obter uma resposta bioativa positiva sobre o Ti ligado. A adesão anódica mostrou ser um método efetivo para realizar a adesão do biovidro ao Ti ligado com o intuito de induzir uma resposta bioativa positiva sobre a superfície do Ti ligado. A aplicação de um campo elétrico externo, de modo semelhante ao utilizado no processo de adesão anódica, pode ser utilizado para promover uma modificação superficial no Ti ligado com o intuito de induzir uma resposta bioativa positiva.

Palavras chaves: Adesão anódica, biovidro, titânio, bioatividade

ABSTRACT

Titanium has been used in the production of dental implants and orthopedic prostheses due to the low tendency to corrosion and good biocompatibility. Even so, the surface of titanium is not bioactive. Several surface treatments have been developed to make the surface of such metals bioactive. Plasma sprayed hydroxylapatite coatings can be used. However, bioactive glasses can be used as an alternative to hydroxylapatite. Among all bioactive materials, bioactive glasses show the best-known bioactive behavior. The use of anodic bonding technique of bioactive glasses and Ti alloy was investigated as a method to induce a bioactive response. Ti alloy and bioactive glasses 52S4.6 and 45S5 were successfully bonded using anodic bonding technique for range of temperature and applied potential. The effects of anodic bonding parameters over the total charge transferred and the bonding time were evaluated. The adhesion of Ti alloy and bioactive glasses was measured by shear test. Due to polishing process, titanium alloy samples shown a slightly rounding and consequently the bonding area was limited to part of the sample area. It was found the temperature and potential have effect with statistical significance over the total transferred charge and the bonding time. The Ti alloy bioactive response in a simulated body fluid solution (SBF) was evaluated regarding the effects of the anodic bonding process over the bioactive glass inductive capability of formation of an apatite layer on the Ti alloy surface. Bioactive glass anodically bonded to Ti alloy results in a strong adhesion. Mechanical detachment can be performed and the fracture occurs in the glass and not at the interface. As a result small bioactive glass particles still bonded to Ti alloy surface spread to the bonding region. Bioactive in-vitro results revealed that after soaking in SBF, the Ti alloy submitted to anodic bonding and that was mechanically separated from bioglass prior to soaking in simulated body fluid solution were covered with a apatite layer in the bonding region indicating that anodic bonding technique is a effective way to produce a bioactive response on Ti alloy surface.

Keywords: Anodic bonding, bioactive glass, titanium, bioactivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Adaptado de (HENCH, LARRY L, 2006).....	9
Figura 2: Exemplo esquemático de prótese para artroplastia total de quadril.....	12
Figura 3: Arranjo experimental básico utilizado na adesão anódica. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).....	16
Figura 4: Seção transversal da interface metal/vidro antes da adesão. Adaptado de (WALLIS; POMERANTZ, 1969).....	17
Figura 5: Representação esquemática da polarização do vidro próximo a interface devido ao estabelecimento da camada de depleção de sódio. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).....	18
Figura 6: Representação esquemática de curvas de corrente vs tempo (em unidades arbitrárias – u.a.) obtidas durante a aplicação da adesão anódica. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).....	19
Figura 7: Ilustração esquemática do posicionamento dos eletrodos e das amostras de biovidro e Ti ligado durante o processo de adesão anódica. (a) amostra de Ti ligado de diâmetro de 15,88 mm. (b) amostra de Ti ligado de diâmetro 6 mm.....	29
Figura 8: Configuração experimental para adesão anódica.....	30
Figura 9: Exemplo do potencial variável (onda quadrada) utilizado no processo de adesão anódica.	31
Figura 10: (a) Esquema do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e o posicionamento da amostra. A figura. (b) Vista lateral do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e também uma representação da aplicação da força de cisalhamento.....	35
Figura 11: Fotografias digitais de duas amostras representativas após a aplicação do processo de adesão anódica utilizando os biovidros (a) 52S4.6 e (b) 45S5 a 300 °C e 600-500 V. (c) Esquema de como as imagens foram adquiridas.....	40
Figura 12: Resistência da adesão obtida do ensaio de cisalhamento para amostras produzidas com a condição de controle (2). (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.....	41
Figura 13: Representação esquemática do Ti ligado e biovidro posicionados para aplicação da adesão anódica. Todas as dimensões mostradas estão em mm.....	43
Figura 14: Gráficos típicos de corrente vs tempo para a adesão anódica realizada conforme a condição de controle (1). Detalhes mostram o período inicial 0,5 h de tratamento.....	44
Figura 15: Gráficos de carga vs tempo obtidos pela integração dos gráficos da figura 14.....	45

Figura 16: Carga total transferida durante a adesão anódica utilizando condição de controle (1) – tempo de tratamento de 9 h. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.....	46
Figura 17: Tempo de tratamento durante a adesão anódica utilizando condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.....	47
Figura 18: Gráfico linearizado da corrente máxima e temperatura.....	49
Figura 19: (a) Imagem de MEV representativa da seção transversal para a seção transversal de uma amostra de biovidro 45S5 e Ti ligado aderidos anodicamente a 300 °C e 600-500 V. (b) Perfil de EDS para a seção transversal mostrada em (a).....	51
Figura 20: Espessura da camada de depleção de amostras produzidas conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.....	52
Figura 21: Representação esquemática da seção transversal de amostras submetidas a adesão anódica. O gráfico de barras indica as regiões de medição e os valores típicos de espessura da camada de depleção de Na.....	53
Figura 22: Conjunto Ti ligado-biovidro-catodo mostrando os cortes de seção transversal utilizados na análise de elementos finitos.....	55
Figura 23: Intensidade do campo elétrico calculada para os cortes de seção transversal 1 (a), 2 (b), e 3 (c).....	56
Figura 24: Imagem de MEV típica da camada de apatita não estequiométrica obtida sobre o biovidro 52S4.6 de controle imerso em SBF por 72 h.....	57
Figura 25: Espectros Raman para biovidro 52S4.6 apenas polido após imersão em SBF(HCA) e para a hidroxiapatita mineral (HA).....	58
Figura 26: Imagem de MEV (a) e o espectro Raman (b) para o Ti ligado após ser imersos em SBF juntamente com um biovidro 52S4.6 sem que nenhum tratamento fosse empregado.....	58
Figura 27: Imagens de MEV típicas para amostras de biovidro 52S4.6 anodicamente aderidas ao Ti ligado e imersas em SBF por 72 h.....	59
Figura 28: Imagens de MEV para o Ti ligado aderido ao biovidro 52S4.6 (BG) e submetidos a teste de bioatividade. (a) Imagem de baixa magnificação (17x). (b) a (e) Vista da porção em destaque em (a).....	61
Figura 29: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro Raman (c) para uma amostra representativa submetida a adesão anódica. Biovidro e Ti ligado permaneceram aderidos durante o teste de bioatividade in vitro.....	62
Figura 30: Imagens de microscopia óptica da camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente remoção do biovidro.....	63
Figura 31: Imagens de microscopia óptica das regiões em destaque na figura 30.....	64

Figura 32: Imagens de microscopia óptica para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e mecanicamente separado do biovidro. (a) Imagem obtida com campo claro; (b) Imagem obtida com campo escuro. (1) Camada superficial modificada. (2) Biovidro residual (3) Região onde adesão não foi obtida.....	65
Figura 33: Imagens de MEV para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e separada mecanicamente do biovidro 52S4.6. (a) Vista geral da amostra em baixa magnificação (17x). Mapeamento químico obtido por EDS (b) Ti (c) Si (d) Ca (e) P.....	66
Figura 34: Espectro Raman para a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente separação mecânica.....	67
Figura 35: Espectros Raman para (a) camada modificada; (b) Rutilo (RUFF data base ID R060493)	68
Figura 36: Difratoograma de raios-x em ângulo rasante para amostra das figuras 34 e 35.....	69
Figura 37: (a) Gráfico de dureza vs profundidade de penetração. (b) Imagem de MEV típica para as indentações realizadas sobre a camada modificada.....	71
Figura 38: Gráfico de módulo de elasticidade vs profundidade de contato.....	72
Figura 39: Imagem de MEV da porção final do risco produzido sobre a camada modificada. Mapeamento químico obtido por EDS (b) Ti (c) Si.....	73
Figura 40: Imagens de MEV representativas para amostras submetidas a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V.....	75
Figura 41: Imagens representativas da apatita formada sobre a superfície das amostras da figura 40.	75
Figura 42: Espectros de EDS para as amostras mostradas na figura 41.....	76
Figura 43: Espectros Raman para as amostras da figura 41.....	77
Figura 44: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro de EDS (c) de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 250 °C e 500-400 V após imersão em SBF. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para esta amostra.....	77
Figura 45: Partícula de biovidro (BG) que permaneceram sobre o Ti ligado após a separação mecânica em que foi formada apatita após imersão em SBF.....	78
Figura 46: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro de EDS (c) de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V após imersão em SBF. A condição de controle (1) e o biovidro 52S4.6 foram utilizados para esta amostra.....	79
Figura 47: (a) Modelo de um componente acetabular para uso em artroplastias totais do quadril. (b) Proposta de possível utilização da adesão anódica sobre superfícies curvas.....	82
Figura 48: Imagens de MEV para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e separada	

mecanicamente do biovidro 52S4.6. Vista geral da amostra em baixa magnificação (17x) mostrando as regiões (1) camada modificada, (2) transição e (3) partículas de biovidro residual. Linha pontilhada em preto indica a posição do catodo durante a aplicação da adesão anódica.....86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química típica de biovidros (% em peso) - Adaptado da norma ASTM F1538	9
Tabela 2: Principais parâmetros que devem ser controlados no processo de plasma spray. Adaptado de Lugscheider et al. (1996).	14
Tabela 3: Variação dos parâmetros para a adesão anódica.	32
Tabela 4: Dados obtidos dos experimentos realizados com a condição de controle (2) – carga transferida de 0,45 C.	33
Tabela 5: Reagentes químicos para preparação da solução SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006)	35
Tabela 6: Resistência da adesão obtida do ensaio de cisalhamento para amostras produzidas com a condição de controle (2).	41
Tabela 7: Raio de curvatura e rugosidade (Rq) para a superfície das amostras de Ti ligado utilizados nos ensaios de cisalhamento.	42
Tabela 8: Carga total transferida durante a adesão anódica utilizando condição de controle (1) – tempo de tratamento de 9 h.	46
Tabela 9: Tempo de tratamento durante a adesão anódica utilizando condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.	46
Tabela 10: Corrente máxima obtida durante a aplicação da adesão anódica conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.	48
Tabela 11: Valores de σ_0 e de E_a para as temperaturas utilizadas.	49
Tabela 12: Espessura da camada de depleção de amostras produzidas conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.	52
Tabela 13: Valores de espessura da camada de depleção de Na obtidos utilizando a equação (1).	54
Tabela 14: Razão Ca/P para biovidro 52S4.6 anodicamente aderido ao Ti ligado e imersos em SBF por 72 h. Valores entre parênteses são referentes ao desvio padrão.	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 BIOCAMPATIBILIDADE, BIOATIVIDADE E OSSEOINTEGRAÇÃO.....	5
2.2 TITÂNIO.....	6
2.3 BIOVIDROS.....	7
2.4 REVESTIMENTOS BIOATIVOS NA ORTOPEDIA.....	11
2.5 ADESÃO ANÓDICA.....	15
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 ADESÃO ANÓDICA.....	28
3.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	28
3.1.2 APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ADESÃO ANÓDICA.....	29
3.1.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADESÃO ANÓDICA.....	33
3.1.4 BIOATIVIDADE – ADESÃO ANÓDICA.....	35
3.2 CAMADA MODIFICADA.....	37
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA.....	37
3.2.2 BIOATIVIDADE – CAMADA MODIFICADA.....	38
4 RESULTADOS.....	40
4.1 ADESÃO ANÓDICA.....	40
4.1.1 RESISTÊNCIA DA ADESÃO.....	40
4.1.2 PARÂMETROS DE PROCESSO.....	44
4.1.3 BIOATIVIDADE – ADESÃO ANÓDICA.....	56
4.2 CAMADA MODIFICADA.....	62
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA MODIFICADA.....	62
4.2.2 BIOATIVIDADE – CAMADA MODIFICADA.....	73
5 DISCUSSÃO.....	80
5.1 ADESÃO ANÓDICA.....	80
5.2 CAMADA MODIFICADA.....	83
6 CONCLUSÃO.....	89
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas apresentam características que os levam a serem muito utilizados na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários. Isso vem do fato do titânio ser biocompatível e apresentar boa resistência à fadiga e a corrosão e além de ter módulo de elasticidade relativamente baixo quando comparado com outros metais (LIU; CHU; DING, 2004). A biocompatibilidade do titânio é devida a uma camada nanométrica (1 – 10 nm) de óxido que se forma naturalmente em sua superfície quando em contato com oxigênio a temperatura ambiente (SUL *et al.*, 2002). Essa camada funciona como uma proteção prevenindo a corrosão do metal. Quando essa camada de óxido é danificada, ela é rapidamente (milissegundos) regenerada se em contato com meio oxidante como o fluido corpóreo (LIU; CHU; DING, 2004). Assim, os tecidos vivos que se encontram ao redor do implante ficam sempre em contato com a camada de óxido e não com o substrato de metal.

Vidros bioativos, ou biovidros, são materiais osteoindutores que estimulam a regeneração óssea de modo mais intenso do que as outras cerâmicas bioativas (JONES, 2013). O biovidro 45S5 (Bioglass®) desenvolvido por Larry Hench foi o primeiro material artificial a formar uma ligação química com o osso (osseointegração), inaugurando o campo das cerâmicas bioativas (HENCH, LARRY L, 2006). Estudos *in vivo* têm mostrado que o vínculo entre os biovidros e o tecido ósseo é estabelecido mais rapidamente do que outras biocerâmicas, e estudos *in vitro* indicam que sua propriedade osteogênica é devida a seus produtos de dissolução estimulando células osteoprogenitoras (HENCH, L. L. *et al.*, 1971).

A resposta do tecido a um implante quase inerte ou biologicamente inativo (biocompatível) é a formação de uma cápsula fibrosa não aderente. Como a interface não é quimicamente ou biologicamente ligada, o movimento relativo pode ocorrer. Este movimento resulta eventualmente na deterioração da função do implante ou do tecido hospedeiro (CAO; HENCH, 1996). Quando um material bioativo é implantado no corpo, uma série de reações biofísicas e bioquímicas ocorrem na interface implante-osso. Estas reações eventualmente resultam numa forte ligação química e mecânica na interface. Esta ligação é chamada de fixação bioativa ou osseointegração (CAO; HENCH, 1996; HENCH, LARRY L; ETHRIDGE, 1982).

Componentes femorais não cimentados de próteses de quadril necessitam de uma boa ancoragem no tecido ósseo que os receberão quando implantados, para garantir o sucesso de sua aplicação. Para tal é necessário que ocorra a osseointegração entre componente femoral e o tecido ósseo circundante (POSPULA, 2004). Para o caso de componentes não cimentados, a superfície da

prótese deve apresentar as características relevantes para promover o crescimento ósseo. Com este objetivo são utilizados tratamentos superficiais, que geralmente promovem mudanças de morfologia e composição química através de adição de certos materiais como hidroxiapatita (HA) e titânio à superfície do componente femoral. O método mais empregado para este fim é o de *plasma spray*. No entanto, esta técnica apresenta algumas dificuldades de utilização como complexidade dos equipamentos e adesão relativamente baixa entre o recobrimento e o substrato (CAO; HENCH, 1996; HENCH, LARRY L, 1998; PAITAL; DAHOTRE, 2009).

Alternativamente ao uso do *plasma spray* e da HA outros tratamentos superficiais podem ser empregados (ZHAO; CHEN; WANG, 2005). Como exemplo destes métodos alternativos é possível citar a adesão anódica, um método muito utilizado na indústria eletrônica para fazer a adesão de vidros a metais ou semicondutores (MROZEK, 2009).

Wallis e Pomerantz (WALLIS; POMERANTZ, 1969) realizaram pela primeira vez com sucesso a união de materiais condutores e vidros. Eles demonstraram que era possível unir irreversivelmente diferentes metais e semicondutores a vidros que contivessem íons pela aplicação de um potencial entre duas amostras e aquecendo-as até uma temperatura relativamente baixa. Esta técnica, conhecida como adesão anódica, resulta em uniões com grande adesão por conta da migração iônica que ocorre durante o processo. Um fator importante a ser observado é que os materiais utilizados devem possuir coeficientes de expansão térmicos próximos para evitar delaminações ou fraturas (BRIAND; WEBER; F. DE ROOIJ, 2004). Por ser uma técnica relativamente simples, esta tem sido utilizada na área da microeletrônica e dos sensores (DONALD *et al.*, 2011; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Além disso, a combinação de titânio e biovidros aderidos através deste método podem resultar na obtenção de sistemas bioativos.

Contudo, os trabalhos desenvolvidos até o momento não investigaram a possibilidade da aplicação da adesão anódica como um método efetivo de unir biovidros a substratos metálicos, como o Ti ligado, para a obtenção de superfícies bioativas que poderiam levar a osseointegração. O uso desta técnica pode ser uma solução tecnológica simples que pode ser utilizada como alternativa a complexa e onerosa técnica de *plasma spray*, por exemplo, para a obtenção de superfícies bioativas. Os biovidros são materiais reconhecidamente bioativos e amplamente estudados para a produção de revestimentos. O Ti ligado (Ti-6Al-4V) é um dos materiais metálicos mais utilizados na indústria médica na fabricação de implantes e próteses. Deste modo, é interessante estudar um método como a adesão anódica, que pode ser capaz de levar a utilização conjunta destes dois biomateriais.

Neste trabalho investigou-se o uso da adesão anódica para unir biovidro e Ti ligado visando obter uma superfície bioativa. A escolha do biovidro como matéria prima para os revestimentos é

devida a sua reconhecida habilidade de promover a osseointegração, como exposto acima. O problema científico estudado é o desenvolvimento de técnicas adequadas que permitam o biovidro induzir uma resposta bioativa positiva no substrato de Ti ligado.

Quanto aos objetivos específicos, estes são:

- Avaliar como a adesão anódica entre biovidro e liga de titânio é influenciada por parâmetros de controle do processo como a temperatura do processo, o valor do potencial aplicado, e tipo de biovidro utilizado.
- Avaliar os processos de migração iônica envolvidos nos mecanismos de adesão através da medição da espessura da camada de depleção de sódio.
- Verificar a influência do processo de adesão anódica nas características de bioatividade do biovidro após o procedimento para fixá-lo ao substrato de titânio.
- Verificar a influência do processo de adesão anódica nas características de bioatividade do Ti ligado após o procedimento de adesão anódica ser aplicado.

Com respeito à estrutura, este trabalho foi dividido em sete capítulos. A seguir é apresentada a descrição desta divisão.

No primeiro capítulo é exposta a introdução do tema, bem como o problema científico estudado e os objetivos estabelecidos.

O segundo capítulo apresenta a revisão da bibliografia referente à bioatividade, ao titânio, aos biovidros, aos revestimentos bioativos na ortopedia, à adesão anódica e ao planejamento experimental.

Resultados preliminares indicaram o Ti ligado sofre modificações em sua superfície após a aplicação da adesão anódica, levando a formação de uma camada modificada. Em vista disso, os capítulos três, quatro e cinco foram divididos em seções dedicadas a adesão anódica e a camada modificada.

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho. Este capítulo é dividido em duas seções principais: (1) Adesão anódica; (2) Camada modificada. Na primeira seção são expostos os procedimentos e as condições para a preparação das amostras, para a aplicação da adesão anódica, bem como para a avaliação da adesão e para a avaliação da bioatividade *in vitro* resultante da adesão entre biovidro e o Ti ligado. Na segunda seção são apresentados os procedimentos e as condições relacionadas com a caracterização da camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente remoção do biovidro. Os procedimentos relacionados com os testes de bioatividade *in vitro* da

camada modificada também são expostos na segunda seção.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos através da aplicação da metodologia descrita no capítulo anterior. Este capítulo é dividido em duas seções principais: (1) Adesão anódica; (2) Camada modificada. Na primeira seção são apresentados os resultados referentes a resistência da adesão, aos parâmetros de processo e a bioatividade obtidos pela aplicação da adesão anódica entre biovidro e Ti ligado. Na segunda seção são apresentados os resultados referentes a bioatividade e a caracterização morfológica, química e mecânica da camada modificada.

A discussão dos resultados obtidos foi realizada no quinto capítulo através do destaque dos aspectos mais relevantes dos resultados, bem como as implicações destes. De modo semelhante ao utilizado no capítulo quatro, é apresentada primeiramente a discussão referente à adesão anódica entre biovidro e Ti ligado. Em seguida é apresentada a discussão dos resultados referentes a camada modificada.

O sexto capítulo é dedicado à exposição das considerações finais sobre este trabalho.

O sétimo capítulo traz uma sugestão de temas para trabalhos futuros.

O oitavo capítulo apresenta as referências bibliográficas citadas no texto deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOCOMPATIBILIDADE, BIOATIVIDADE E OSSEOINTEGRAÇÃO

A crescente utilização de biomateriais nas áreas médicas e odontológicas se deve aos avanços ocorridos na pesquisa em novos materiais e nas técnicas de processamento e caracterização nos últimos anos. Um biomaterial pode ser definido como aquele material empregado no corpo humano de forma a substituir, em parte ou de todo, tecidos ou órgãos. Este material pode ser de origem sintética ou natural (WISE, 1995). No entanto, é necessário que ele apresente propriedades físicas, químicas e biológicas compatíveis com os tecidos estimulando uma resposta adequada do mesmo. Como exemplo dessas propriedades é possível citar, respectivamente, a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade.

Uma definição de biocompatibilidade pode ser enunciada como: “A aceitação de um implante artificial pelos tecidos circundantes e pelo corpo como um inteiro” (KORKUSUZ; KORKUSUZ, 2013).

O titânio e suas ligas têm apresentado bons resultados em implantes a longo prazo, tanto em relação à resistência mecânica quanto à biocompatibilidade. Estes dois requisitos são fundamentais para a aplicação de um biomaterial (WANG, 1996).

Outro conceito importante para o sucesso clínico da aplicação de um biomaterial é a bioatividade. De modo geral a bioatividade pode ser definida como a habilidade de um material de ser compatível e de interagir de modo benéfico com sistemas biológicos (KORKUSUZ; KORKUSUZ, 2013). Isso significa que um material bioativo é em primeiro lugar biocompatível, como no caso do titânio, e, além disso, apresenta um modo de interação ativo e benéfico com o meio biológico. No caso de implantes dentários e ortopédicos isso se reflete na rápida osseointegração do implante. Tratamentos superficiais podem ser realizados sobre o titânio para melhorar sua compatibilidade biológica tornando-o bioativo (LIU; CHU; DING, 2004).

A resposta do tecido a um implante quase inerte ou biologicamente inativo (biocompatível) é a formação de uma cápsula fibrosa não aderente. Como a interface não é quimicamente ou biologicamente ligada, o movimento relativo pode ocorrer. Este movimento resulta eventualmente na deterioração da função do implante ou do tecido hospedeiro (CAO; HENCH, 1996). Quando um material bioativo é implantado no corpo, uma série de reações biofísicas e bioquímicas ocorrem na

interface implante-osso. Estas reações eventualmente resultam numa forte ligação química e mecânica na interface. Esta ligação é chamada de fixação bioativa ou osseointegração (CAO; HENCH, 1996; HENCH, LARRY L; ETHRIDGE, 1982).

A osseointegração de implantes pode ser definida como “um contato direto entre osso vivo e implante, em nível observável com microscópico óptico” (ALBREKTSSON *et al.*, 1981). No entanto, uma nova definição de osseointegração foi proposta em 1985: “Uma ligação estrutural e funcional entre tecido ósseo sadio e a superfície de um implante” (BRÅNEMARK, PER-INGVAR; ZARB; ALBREKTSSON, 1985). O conceito de osseointegração de implantes foi desenvolvido com base em experiências clínicas odontológicas na década de 1970 (BRÅNEMARK, P.-I.; ALBREKTSSON, 1982).

As propriedades da superfície do implante são decisivas para determinar a quantidade e qualidade das células aderidas sobre o implante e, conseqüentemente, o crescimento do tecido ósseo, que levará ou não a osseointegração. Algumas propriedades da superfície importantes para determinar a adesão celular são a topografia da superfície, sua composição e reatividade química (ROSALES-LEAL *et al.*, 2010).

2.2 TITÂNIO

O titânio (Ti) é um metal de transição da família 4B e possui número atômico 22 e massa atômica 47,9. Sua densidade é de 4,51 g/cm³ e seu ponto de fusão é da ordem de 1668 °C. O Ti possui duas fases cristalinas: a fase α com arranjo hexagonal compacto e estável abaixo de 882 °C, e a fase β com arranjo cúbico de corpo centrado, estável acima de 882 °C. A fase α é dita estável, deste modo quando aquecido acima de 882 °C ocorre a transformação para fase β , resfriando o Ti abaixo de 882 °C, o arranjo estrutural volta para a fase α (BALAZIC *et al.*, 2007).

Vários minerais que contêm o Ti estão presentes em abundância na crosta terrestre. O titânio é amplamente utilizado em várias áreas, incluindo aeroespacial, automotiva, química e petroquímica, e as indústrias médica e odontológica (RACK; QAZI, 2006; SIBUM, 2003; WANG, 1996). A grande variedade de aplicações é resultado de suas propriedades, principalmente a resistência mecânica relativamente elevada (comparada com aços) combinada com baixa densidade e reforçada pela resistência à corrosão (NIINOMI, 2002). Entre os materiais metálicos, o titânio e suas ligas são considerados os materiais mais adequados em aplicações médicas, porque satisfazem as exigências de propriedades mecânicas melhores do que quaisquer outros materiais concorrentes,

como aços inoxidáveis, ligas de cobalto cromo e outros metais como Nióbio e Tântalo (LONG; RACK, 1998)

O titânio pode ser considerado como sendo um material de utilização relativamente nova. Foi descoberto mais tarde que os outros metais comumente utilizados, como o ferro e o cobre, por exemplo, e sua aplicação comercial foi iniciada apenas a partir do final dos anos de 1940, principalmente como material estrutural. Seu uso como material de implante começou na década de 1960 (BANNON; MILD, 1983).

O titânio puro foi implantado inicialmente em laboratório em 1940 por Bothe, Beaton, e Davenport (WILLIAMS, 1981). Eles observaram que o titânio foi melhor tolerado que outros metais como aços inoxidáveis e ligas de cobalto cromo quando implantados. Comercialmente, o titânio puro (ASTM F67) e o titânio ligado Ti-6Al-4V (ASTM F136) são os mais utilizados (RATNER *et al.*, 2013) para implantes. Como implante, o titânio é utilizado geralmente na substituição de tecidos duros, como no caso dos implantes dentários, alguns implantes para coluna vertebral e próteses de quadril, e na fixação de fraturas em diversas regiões do esqueleto humano. De modo geral, o titânio puro é utilizado quando a resistência a corrosão é um fator mais importante do que sua resistência mecânica. Quanto a liga de Ti-6Al-4V, sua aplicação está mais voltada a situações onde a resistência mecânica é um fator importante, como é o caso das artroplastias totais de quadril e joelho (PAITAL; DAHOTRE, 2009).

No que se refere ao comportamento mecânico, o titânio para aplicação biomédica, deve apresentar um baixo módulo de elasticidade combinado com uma boa resistência mecânica e uma boa resistência à fadiga. O Ti-6Al-4V possui módulo de elasticidade com valores próximos a 110 GPa (PAITAL; DAHOTRE, 2009). Quando comparado com as ligas comumente utilizadas como biomateriais, tais como aço inoxidável 316 L (190 GPa) e ligas de Co-Cr (210-253 GPa), o baixo módulo de elasticidade do Ti-6Al-4V apresenta uma forma mais compatível com o comportamento elástico do osso humano (RATNER *et al.*, 2013).

2.3 BIOVIDROS

Os vidros podem ser definidos como materiais sólidos não cristalinos que possuem uma temperatura de transição vítrea (T_g) (ELLIOTT, 1994). A rota de obtenção de vidros mais amplamente utilizada é a fusão e resfriamento. Nesse método, as matérias primas são fundidas e então resfriadas para a obtenção do sólido (JONES, 2013). Se uma massa fundida for solidificada

em um estado amorfo (vidro) ou cristalino depende da taxa de resfriamento e da composição química das matérias primas (RAWLINGS, 1993). Utilizando um resfriamento lento a partir do líquido, cristais são formados em temperaturas inferiores ao ponto de fusão e a solidificação é acompanhada por uma expressiva mudança de volume. Esse resultado indica que há diferenças significativas entre o estado líquido e o arranjo ordenado em que os íons se encontram no estado cristalino. De modo oposto, quando um resfriamento suficientemente rápido é empregado, não há tempo para que um ordenamento de longo alcance se estabeleça no material em solidificação. Desta maneira um estado amorfo é alcançado (RAWLINGS, 1993).

Inúmeros compostos simples, como óxidos, podem ser solidificados como vidros. Tem sido evidenciado que a razão entre cátions e ânions nestes compostos está entre 0,2 e 0,4. Esta condição se aplica a sílica (SiO_2), que é o composto no qual a maioria dos vidros bioativos se baseia (RAWLINGS, 1993).

Vidros bioativos, ou biovidros, são materiais osteoindutores que estimulam a regeneração óssea de modo mais intenso do que as outras cerâmicas bioativas (JONES, 2013). O biovidro 45S5 (Bioglass®) de Larry Hench foi o primeiro material artificial que foi encontrado a formar uma ligação química com o tecido ósseo, inaugurando o campo das cerâmicas bioativas (HENCH, LARRY L, 2006). Estudos *in vivo* têm mostrado que o vínculo entre os biovidros e o tecido ósseo é estabelecido mais rapidamente do que outras biocerâmicas, e estudos *in vitro* indicam que suas propriedades osteogênicas são devidas a seus produtos de dissolução estimulando células osteoprogenitoras a nível genético (HENCH, L. L. *et al.*, 1971).

O biovidro 45S5 é um material degradável que possui composição química próxima a do ponto eutético ternário do diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (HENCH, LARRY L, 2006). A figura 1 mostra este diagrama. O biovidro 45S5, bem como outros biovidros comerciais, é fabricado principalmente pelo método de fusão-resfriamento, onde os óxidos são fundidos juntos em elevadas temperaturas (acima de 1300 °C) em cadinhos de platina e resfriados em moldes de grafite, para obtenção de barras ou monólitos, ou em água, para obtenção de fritas de vidro (JONES, 2013).

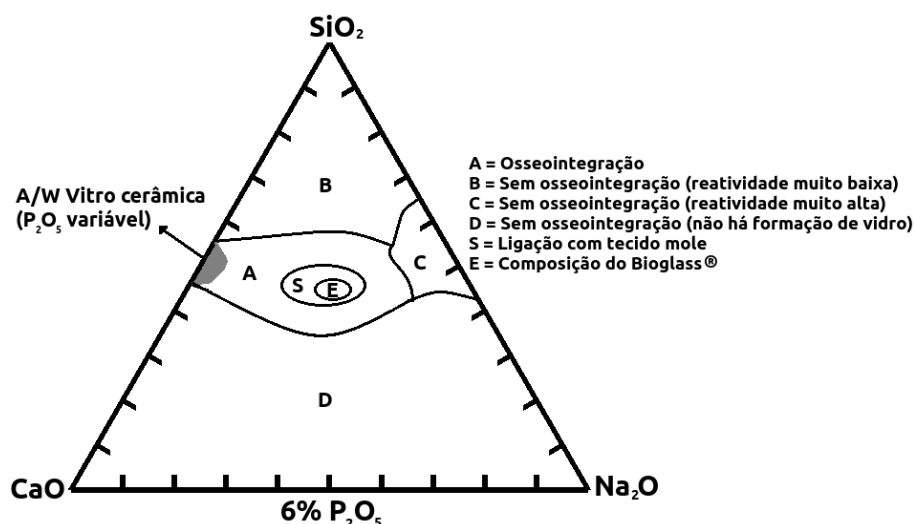


Figura 1: Diagrama ternário Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5 . Adaptado de (HENCH, LARRY L, 2006)

Diversos tipos de biovidros têm sido produzidos: silicatos, como o 45S5, biovidros baseados em fosfatos e borossilicatos (JONES, 2013). Mesmo após aproximadamente 40 anos de pesquisa com biovidros, nenhuma outra composição de biovidro apresentou propriedades biológicas melhores do que o 45S5. A tabela 1 mostra a composição química de alguns dos biovidros apresentados na norma ASTM F1538 – Standard Specification for Glass and Glass Ceramic Biomaterials for Implantation.

Tabela 1: Composição química típica de biovidros (% em peso) - Adaptado da norma ASTM F1538

	45S5	52S4.6	S53P4
SiO_2	45	52	53
P_2O_5	6	6	4
CaO	24,5	21	20
Na_2O	24,5	21	23

Inúmeros produtos comerciais foram desenvolvidos utilizando biovidros. Em sua maioria são enxertos ósseos sintéticos em pós ou em monólitos para aplicação odontológica e ortopédica (JONES, 2013).

Uma característica interessante dos biovidros é sua capacidade de induzir uma resposta bioativa positiva em outros materiais. Soares e colaboradores (SOARES *et al.*, 2012) reportaram esta habilidade indutiva quando testes *in vitro* foram realizados imergindo amostras de Ti anodizado com uma vitrocerâmica bioativa em uma solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) por sete dias. Uma resposta bioativa positiva é geralmente associada a formação de uma camada de apatita

sobre a superfície de amostras imersas em SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Soares e colaboradores (SOARES *et al.*, 2012) mostraram que amostras de Ti anodizado quando imersas em SBF acompanhadas de uma vitrocerâmica bioativa, quanto menor a distância entre a porção oxidada da superfície da amostra de Ti da vitrocerâmica maior era a formação da camada de apatita sobre a camada de óxido.

Revestimentos de biovidros sobre implantes metálicos também tem sido foco de várias pesquisas (DONALD *et al.*, 2011; JONES, 2013; POPA *et al.*, 2014). Vários grupos de pesquisa estão estudando novas e efetivas técnicas para produzir revestimentos confiáveis. Métodos bem estabelecidos como a esmaltação e a aspersão térmica tem sido pesquisados, bem como métodos alternativos como a eletroforese e técnicas de filmes finos (SOLA *et al.*, 2011).

Revestimentos de vidros sobre metais tradicionalmente utilizam a técnica de esmaltação para fazer a adesão do vidro ao substrato (DONALD *et al.*, 2011; GOMEZ-VEGA *et al.*, 2000; PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998; SAIZ *et al.*, 2002; SOLA *et al.*, 2011). Esta técnica consiste em fundir o vidro sobre o metal que se deseja revestir. Para tal, temperaturas de tratamento elevadas (entre 700 e 1000 °C) devem ser utilizadas. Ao se solidificar, o vidro reage com o metal formando uma interface entre eles que proporciona a adesão (DONALD *et al.*, 2011). Utilizando esta via de obtenção de revestimento, é preciso observar dois critérios para obter uma boa adesão (DONALD *et al.*, 2011):

- Compatibilidade de coeficientes de expansão térmica
- Reações na interface

Para que uma boa adesão seja alcançada as tensões residuais após o resfriamento dos materiais submetidos à esmaltação devem ser mantidas as mais baixas possíveis. Para isso os coeficientes de expansão térmica das partes devem ser os mais próximos possíveis. Além disso, as reações na interface devem ser mantidas em um nível mínimo possível para que produtos de reação com coeficientes de expansão térmica ou comportamentos elásticos diferentes do par aderido não sejam precipitados na interface (DONALD *et al.*, 2011).

Os fatores citados acima tornam a adesão de vidros silicatos convencionais ao Ti e suas ligas uma tarefa difícil. A principal causa disso é a ocorrência de reações na interface entre o Ti e o vidro. A energia livre de oxidação do Ti é baixa (ΔG^0 a 1273 K é 667,8 kJ/mol), o que torna o Ti suscetível a oxidação pelo vidro durante o tratamento de revestimento (DONALD *et al.*, 2011).

Pazo e colaboradores (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998) utilizaram a técnica de esmaltação para fazer a adesão de biovidros ao substrato de Ti e Ti-6Al-4V. O objetivo geral deste trabalho foi

desenvolver vidros bioativos que apresentassem boa compatibilidade mecânica com o titânio e estabelecer um processo de fabricação do revestimento onde as reações não desejadas na interface Ti/vidro fossem controladas. O biovidro 45S5 e variantes em composição química deste biovidro foram testados. Temperaturas entre 700 e 1000 °C foram utilizadas. Experimentos realizados com o biovidro 45S5 não foram bem-sucedidos devido à rápida cristalização deste vidro, o que levou a um revestimento muito poroso que não aderiu bem ao substrato metálico. No entanto, outros biovidros como o 6P68 apresentaram boa adesão devido a maior compatibilidade de coeficientes de expansão térmica. De modo geral, controlando os parâmetros de processo, foi possível fabricar revestimentos com boa adesão ao Ti e ao Ti-6Al-4V. Utilizando procedimentos semelhantes aos expostos acima, Gomez-Vega e colaboradores (GOMEZ-VEGA *et al.*, 2000) também relataram as mesmas dificuldades em produzir revestimentos de biovidros sobre o Ti.

Dentre as técnicas alternativas para obtenção de revestimentos de biovidros sobre titânio é possível destacar a eletroforese como uma técnica que tem recebido grande atenção (SOLA *et al.*, 2011). A deposição por eletroforese consiste em preparar uma suspensão coloidal com as espécies que se deseja depositar e, com a ação de um campo elétrico, acelerar estas espécies em direção ao substrato que atua como um eletrodo. Após a deposição é necessário fazer a sinterização para consolidar o revestimento. Este passo requer a utilização de temperaturas elevadas entre 700 e 1000 °C (SOLA *et al.*, 2011).

Balamurugan e colaboradores (BALAMURUGAN *et al.*, 2009) utilizaram a técnica da eletroforese para fazer a deposição de revestimentos de biovidros e hidroxiapatita sobre substratos de Ti-6Al-4V. Tensões de 30 a 90 V foram utilizadas durante a deposição. A sinterização do revestimento foi realizada a 800 °C por uma hora em vácuo (10^{-5} Torr). A adesão do revestimento do substrato foi avaliada através de ensaio de tração do revestimento. Revestimentos de biovidro apresentaram resistência a tração variando de 15 a 45 MPa indicando uma boa adesão ao substrato.

2.4 REVESTIMENTOS BIOATIVOS NA ORTOPEDIA

A artroplastia total do quadril tem sido uma das intervenções mais bem-sucedidas em cirurgia ortopédica. Por aliviar a dor e incapacidade, tem ajudado pacientes a voltar a uma vida ativa. Várias centenas de milhares de substituições de quadril são realizadas todos os anos em todo o mundo. O quadril é o segundo maior conjunto do corpo humano com o seu papel primordial na locomoção, e por isso, pode ser exposto a um número grande de riscos, traumáticos ou não, que

podem resultar na condição conhecida como osteoartrose. Independentemente da patologia inicial, o resultado final deste processo é quase sempre o mesmo, caracterizado por dor e deficiência na função locomotora. Certo número de métodos cirúrgicos foram desenvolvidos no passado para essa condição, utilizando osteotomias, incluindo, fusões e resseções, mas nunca alcançando resultados satisfatórios para os pacientes e seus médicos. Como consequência disso, a ideia de substituição da articulação do quadril (artroplastia total) utilizando próteses surgiu de modo natural (POSPULA, 2004).

Dois tipos de próteses totais de quadril são de uso comum. Dependendo do tipo de ancoragem da prótese no osso hospedeiro, esta pode ser cimentada (onde o cimento ósseo é usado para fixar a prótese ao osso) ou não cimentada (onde o implante é diretamente fixado ao osso por um princípio de interferência seguido por reação óssea conhecida como osseointegração que, finalmente, estabiliza a prótese). Uma prótese total de quadril é composta geralmente pelos seguintes componentes: haste femoral (Co-Cr-Mo ou Ti-6Al-4V), cabeça (Co-Cr-Mo, aço inoxidável ASTM F138 ou cerâmica), inserto (cerâmica ou polietileno) e componente acetabular (Ti-6Al-4V). A figura 2 ilustra estes componentes.

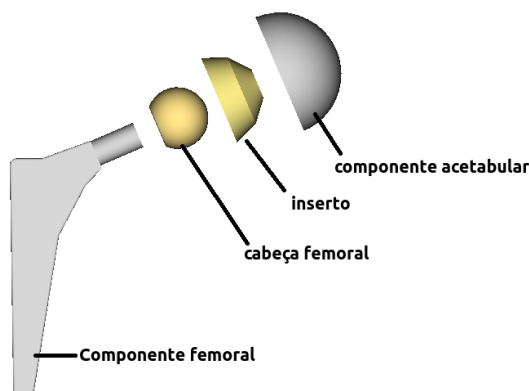


Figura 2: Exemplo esquemático de prótese para artroplastia total de quadril.

Mais comumente, são utilizadas hastes e insertos cimentados (KIM, YOUNG-HOO MD; KOOK; KIM, 2002). A principal desvantagem da prótese cimentada é o afrouxamento dos componentes. Isto foi parcialmente atribuído à geração de partículas por atrito entre as superfícies da prótese, a técnica cirúrgica, a atividade física de pacientes e ao envelhecimento do cimento, que perde suas propriedades mecânicas iniciais (BETTENCOURT *et al.*, 2004).

A substituição total da articulação do quadril sem a utilização de cimento foi introduzida após estudos experimentais e clínicos que revelaram que as próteses de titânio são capazes de se

osseointegrar (ALBREKTSSON *et al.*, 1981). As propriedades favoráveis dos materiais utilizados e a redução do atrito e desgaste dos componentes protéticos em projetos contemporâneos (usando titânio submetido a tratamentos superficiais como base na fabricação de componentes protéticos e cerâmica de alumina como matéria prima para os componentes de contato da articulação) são fatores decisivos para a longa duração da ligação entre o implante e o osso hospedeiro. A osseointegração bem-sucedida resulta na fixação permanente do implante, que se torna fisicamente incorporado ao osso (POSPULA, 2004).

Dentre os materiais utilizados na fabricação de próteses para a artroplastia total do quadril é possível identificar as biocerâmicas como possuindo um papel importante para o desempenho deste tipo de produto. Estes materiais podem ser bioinertes (Alumina, zircônia) e utilizados como materiais de contato no par cabeça-inserto, ou bioativos (HA, biovidros e vitrocerâmicos) presentes na superfície dos componentes onde se pretende obter a osseointegração. Estes últimos são aplicados geralmente na forma de revestimentos porosos (CAO; HENCH, 1996; HENCH, LARRY L, 1998; PAITAL; DAHOTRE, 2009). O sucesso da osseointegração depende de capacidade do revestimento induzir a regeneração óssea e de não apresentar uma interface com tecido fibroso entre o implante e o osso em crescimento. Sendo assim, é importante garantir que o revestimento aplicado possua as características necessárias para a osseointegração, tais como, osteoindução, biocompatibilidade, boa adesão ao substrato e módulo de elasticidade próximo ao do osso (JOSEPH R. DAVIS, 2003).

Um dos principais revestimentos aplicados a próteses de quadril é o *plasma spray* com HA. Por causa de sua similaridade com a fase mineral dos tecidos ósseos naturais, a HA é considerada um material bioativo. O tecido ósseo pode ser entendido como uma matriz orgânica com a inclusão de materiais de preenchimento inorgânicos cristalinos de tamanho submicrométrico. Aproximadamente 70% da fração mineral óssea é composta por estruturas semelhantes a HA. No entanto, a HA possui propriedades mecânicas incompatíveis com aplicações onde níveis altos de carregamento ou deformações são aplicáveis.

A utilização do *plasma spray* para produzir revestimentos de HA em endopróteses foi primeiramente proposta no Japão (SUMITOMO CHEMICAL CO, 1975). Foi demonstrado que implantes com recobrimentos de HA desenvolvem uma ligação forte com o tecido ósseo em um período de tempo relativamente curto (LIU; CHU; DING, 2004). Uma das grandes desvantagens dos recobrimentos de HA por *plasma spray* é a baixa adesão da camada depositada sobre o substrato de titânio. Isso se deve ao fato da HA estar apenas fisicamente ancorada sobre a superfície do substrato, não havendo ligações químicas entre as partes. A alta tensão residual resultante da

incompatibilidade entre coeficientes de expansão térmica da HA e do titânio é indicada como a responsável pela baixa adesão dos dois materiais (PAITAL; DAHOTRE, 2009). Somado a isso está à complexidade do tratamento de *plasma spray*. A tabela 2 ilustra alguns parâmetros que devem ser controlados para garantir a qualidade de um revestimento de HA por *plasma spray*.

Outro revestimento também utilizado é o *plasma spray* com titânio. O objetivo deste tratamento é produzir uma superfície altamente rugosa e porosa. Implantes para aplicações em artroplastia de quadril, joelho e ombro têm sido submetidos a este tipo de revestimento. A superfície porosa aumenta a fixação através do crescimento do tecido ósseo dentro do revestimento formando uma conexão mecânica. No entanto, neste caso, não há um crescimento tão rápido quanto o obtido com revestimento de HA. O titânio é apenas biocompatível, assim, apenas a morfologia é favorável ao desenvolvimento do osso. Não há o fator osteoindutor envolvido como acontece com a HA (LIU; CHU; DING, 2004).

Tabela 2: Principais parâmetros que devem ser controlados no processo de *plasma spray*. Adaptado de Lugscheider et al. (1996).

Equipamento para revestimento – câmara e pistola
1) fonte de alimentação
2) gás para o plasma
3) vazão do gás para o plasma
4) vazão do líquido para refrigeração
5) geometria da pistola
Pó - material de adição
1) pureza do pó e forma das partículas
2) propriedades térmicas do pó
3) gás de transporte
4) vazão do gás de transporte
5) geometria do injetor de pó
Plasma
1) velocidade e temperatura do jato
2) velocidade e temperatura das partículas
3) trajetória das partículas
Impacto das partículas
1) distribuição das partículas
2) velocidade das partículas no impacto
3) ângulo de impacto das partículas
4) estado de amolecimento das partículas no impacto
5) tipo de substrato
6) temperatura do substrato

2.5 ADESÃO ANÓDICA

A técnica da adesão anódica foi primeiramente descrita cientificamente por Wallis e Pomerantz (WALLIS; POMERANTZ, 1969). Esta técnica, também nomeada de adesão eletrostática, resulta na união de materiais condutores e vidros pela aplicação de um potencial entre o par a ser aderido e aquecendo-o até uma temperatura relativamente baixa, geralmente abaixo da temperatura de transição vítrea. Esta técnica resulta em uniões com grande adesão por conta da migração iônica que ocorre durante o processo (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

Nos primeiros anos de desenvolvimento da adesão anódica o foco das pesquisas estava sobre avaliar as possibilidades de aplicação desta nova técnica de adesão através da investigação das combinações possíveis de metais e vidros e semicondutores e vidros que poderiam ser aderidos. Paralelamente, diversos trabalhos prosseguiram na tentativa de explicar o mecanismo que leva à adesão (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Como resultado disso, a adesão anódica entre silício e vidro Pyrex ganharam proeminência devido à simplicidade e confiabilidade que o processo de adesão anódica desses materiais demonstrou possuir, principalmente na fabricação de dispositivos como sensores de pressão e acelerômetros (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Contudo, uma variedade de metais, ligas e semicondutores podem ser unidos a vidros que contenham sódio através da adesão anódica, como por exemplo: Al, Fe, Mo, Ni, Ta, Ti, GaAs, Ge, Si, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Co. (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; WALLIS, 1970; WALLIS; POMERANTZ, 1969).

Os princípios básicos do processo de adesão anódica foram estabelecidos nos primeiros trabalhos de Wallis e Pomerantz e estes têm permanecido substancialmente inalterados desde então (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; WALLIS, 1970; WALLIS; POMERANTZ, 1969). Estes procedimentos podem ser resumidamente descritos como:

- Os materiais que serão aderidos devem possuir superfície plana, lisa e limpa.
- As superfícies que serão aderidas devem ser colocadas em contato com um material sobre o outro. A aplicação de uma pequena carga de compressão é opcional.
- A temperatura do par deve ser elevada utilizando uma placa de aquecimento ou forno. Para adesão de Si e Pyrex as temperaturas de processo variam de 300 a 500 °C.
- Após atingir a temperatura de processo um potencial constante é aplicado tendo como catodo o lado com o vidro e anodo o lado com o metal/semicondutor. Para adesão de Si e Pyrex os potenciais de processo variam de 100 a 1500 V.

- Durante a aplicação do potencial constante, há um aumento rápido na corrente elétrica sobre o circuito formado, diminuindo gradativamente até um valor praticamente nulo.

A figura 3 mostra um esquema do arranjo experimental para a adesão anódica.

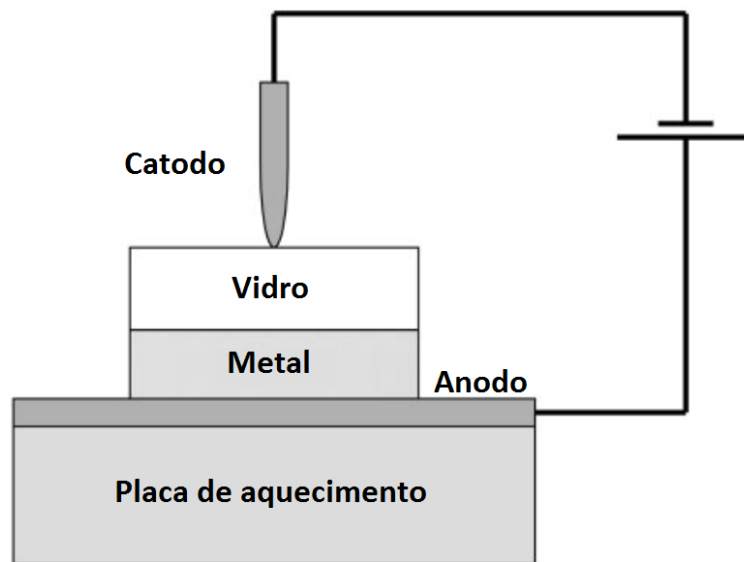


Figura 3: Arranjo experimental básico utilizado na adesão anódica. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006)

Para explicar como a adesão ocorre, foi proposto que o contato pleno entre as superfícies e a formação de uma camada de óxidos na interface como produto da reação entre vidro e metal ou semicondutor seriam os meios responsáveis pela adesão (WALLIS; POMERANTZ, 1969). Conforme exposto por Knowles e van Helvoort (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006), a camada de óxido responsável pela adesão é muitas vezes reportada como possuindo entre 10 e 20 nm. Deste modo, assim como na esmaltação, os produtos de reação na interface devem ser mantidos a um nível mínimo para que estes possam promover a adesão, como argumentado por Wallis e Pomerantz (WALLIS; POMERANTZ, 1969). O contato pleno é definido como a ausência de espaços vazios ou preenchidos com ar (gaps) separando as duas superfícies (WALLIS; POMERANTZ, 1969). A figura 4 mostra uma representação da seção transversal de um par metal/vidro antes da adesão exemplificando o estado em que não se tem o contato pleno. No caso da adesão entre Si e vidro Pyrex, Wallis e Pomerantz (WALLIS; POMERANTZ, 1969) reconheceram que íons de sódio no vidro apresentavam mobilidade na faixa de temperatura utilizada, e que estes eram os principais portadores de carga no vidro. Com a aplicação do campo elétrico estes íons de sódio apresentam a capacidade de se mover para longe da interface entre Si e o vidro em direção ao catodo, formando uma camada pobre em sódio (camada de depleção) próximo a interface. Este processo reduz a

quantidade de cargas positivas na interface Si/vidro tornando-a carregada negativamente e então incrementando a intensidade do campo elétrico na interface. A figura 5 mostra uma representação desta situação. Espaços preenchidos com ar na interface e que são adjacentes a pontos que apresentam contato pleno também experimentarão campos elétricos de grande intensidade como consequência. Estes campos são mais intensos conforme mais estreito é o espaço. Como resultado disso, forças eletrostáticas atrativas entre os dois materiais submetidos à adesão anódica e associadas aos campos elétricos citados acima, irão contribuir para o aumento da área de contato pleno. Regiões próximas à recém-criada área em contato pleno experimentarão campos elétricos ainda mais intensos, levando a criação de mais áreas em contato pleno. Esse processo se segue até que toda a área entre os dois materiais esteja em contato pleno (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; WALLIS; POMERANTZ, 1969). Com as superfícies em contato pleno, ocorre a reação de oxidação na interface, ligando os materiais.

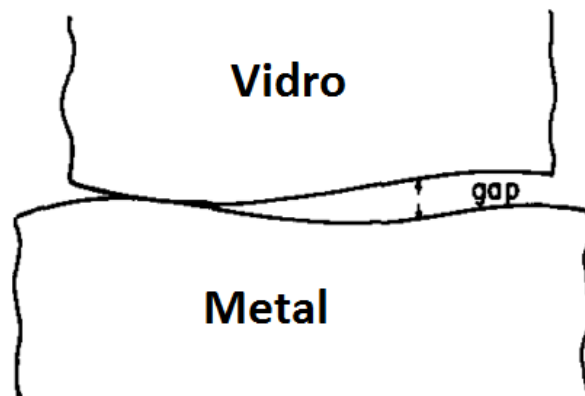


Figura 4: Seção transversal da interface metal/vidro antes da adesão. Adaptado de (WALLIS; POMERANTZ, 1969)

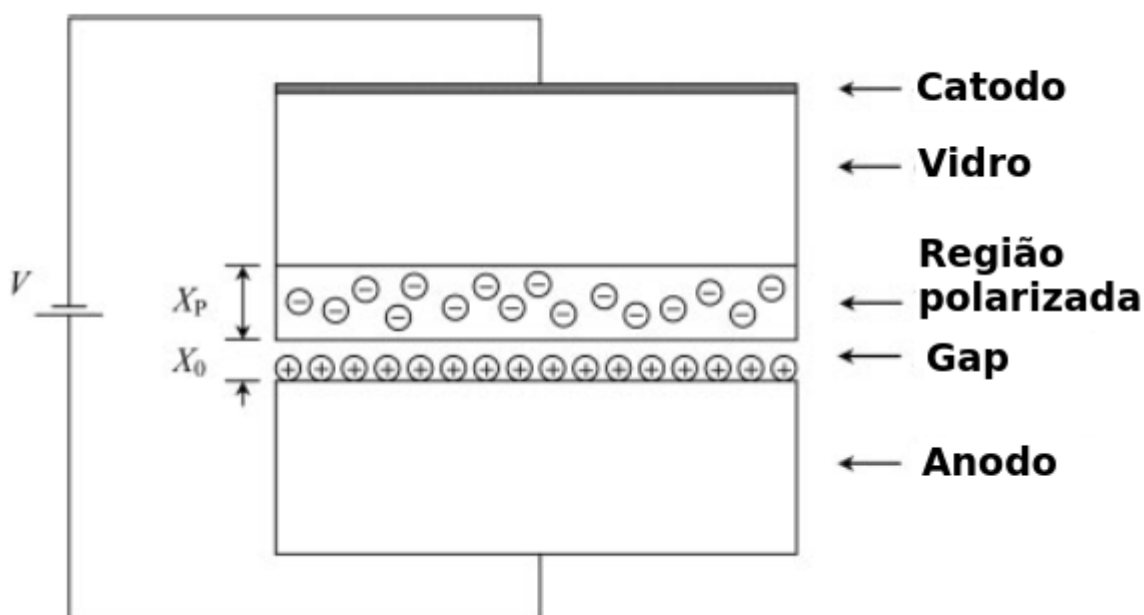


Figura 5: Representação esquemática da polarização do vidro próximo a interface devido ao estabelecimento da camada de depleção de sódio. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

A evolução do desenvolvimento do contato pleno entre as superfícies pode ser acompanhado através da curva da corrente vs tempo de tratamento. A figura 6 mostra uma representação esquemática da curva de corrente vs tempo (em unidades arbitrárias – u.a.) obtida durante a aplicação da adesão anódica. Em geral, um pico de corrente elevada está relacionado a uma alta taxa de formação de contato pleno (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). A intensidade do pico de corrente depende fortemente da temperatura de tratamento, e em um menor grau, do potencial aplicado, da concentração de sódio no vidro, da forma do eletrodo e das condições das superfícies (COZMA; PUERS, 1995; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; MORSY; IKEUCHI; USHIO, 1996). De maneira similar, a taxa de estabelecimento do contato pleno entre as superfícies depende dos parâmetros citados acima. O crescimento da área em contato pleno altera a forma da curva de corrente vs tempo. O pico de corrente surge do fato de que, pelo menos, dois fenômenos que competem entre si contribuem para a forma da curva de corrente vs tempo. Inicialmente, a corrente cresce rapidamente à medida que a área de contato pleno entre as superfícies cresce. Simultaneamente, a corrente de polarização diminui rapidamente à medida que a camada de depleção de sódio é formada (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; LEPIENSKI *et al.*, 1993). O instante de tempo em que os materiais submetidos à adesão atingem o contato pleno está situado após o pico de corrente, sendo o ponto após o pico de corrente dependente da temperatura e do potencial aplicado (MORSY; IKEUCHI; USHIO, 1996). Maiores temperaturas e potenciais

diminuem o tempo necessário para maximizar a área de contato pleno. O mesmo comportamento é observado para o tempo necessário para o estabelecimento do pico de corrente (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

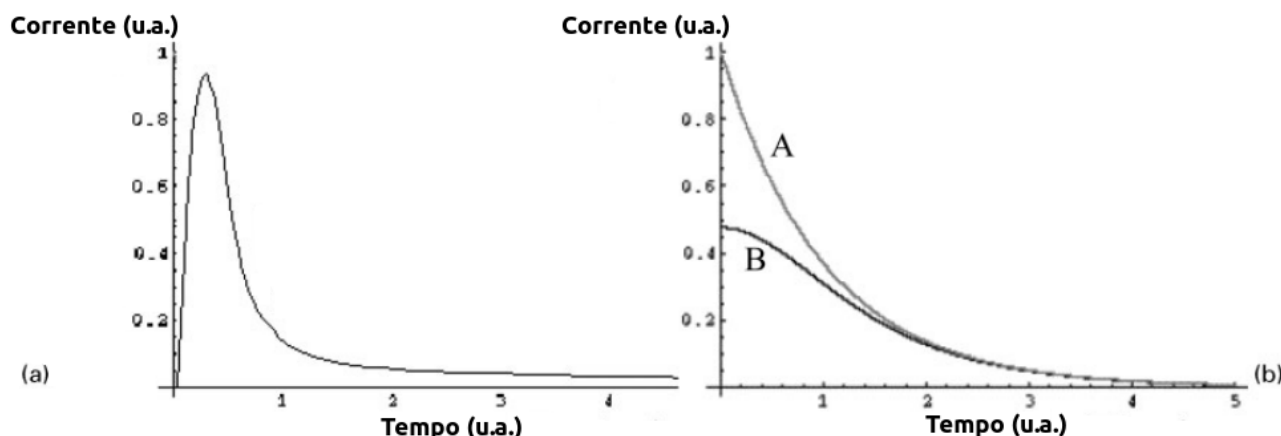


Figura 6: Representação esquemática de curvas de corrente vs tempo (em unidades arbitrárias – u.a.) obtidas durante a aplicação da adesão anódica. Adaptado de (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006)

Vidros óxidos podem conduzir correntes se cátions monovalentes ou bivalentes estiverem presentes no vidro. Estes cátions possuem mobilidade em elevadas temperaturas e podem transportar carga. Elementos do grupo I da tabela periódica permanecem na forma iônica quando presentes em vidros e, deste modo, não são incorporados à estrutura do vidro. Na maioria dos vidros comerciais, os cátions responsáveis pela condução são os íons monovalentes de sódio. Íons monovalentes são significativamente mais condutivos do que íons bivalentes. (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Durante o processo de adesão anódica, é formada uma camada de depleção de sódio próximo à interface entre metal e vidro à medida que os íons de sódio movem-se sob a ação do campo elétrico devido à aplicação do potencial. Esta camada de depleção possui propriedades diferentes daquelas presentes em outras regiões do vidro (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; ODO; NOGUEIRA; LEPIENSKI, 1999). É importante salientar que o desenvolvimento da camada de depleção domina o sistema de condução anodo-vidro-catodo mesmo que este sistema não esteja sendo utilizado no processo de adesão anódica como pode ser visto, por exemplo, nos trabalhos de Lepienski e colaboradores (LEPIENSKI *et al.*, 1993) e de Ikeda e colaboradores (IKEDA *et al.*, 2013).

Odo e colaboradores (ODO; NOGUEIRA; LEPIENSKI, 1999) avaliaram as modificações das propriedades mecânicas da camada de depleção de sódio em vidros soda lime. A polarização do

vidro foi realizada utilizando dois tipos de eletrodo: placas de alumínio e prata depositada por PVD (physical vapor deposition). Para a condição de tratamento que utilizou eletrodos de alumínio a dureza, medida por nanoindentação, apresentou valores inferiores para a camada de depleção em comparação para o vidro sem modificações, sendo a redução da ordem de 13%. De modo semelhante, para as mesmas condições de tratamento, houve uma diminuição da tenacidade à fratura da camada de depleção de sódio em relação ao vidro não tratado. É possível associar a camada de depleção certa deterioração das propriedades mecânicas do vidro nesta região.

A espessura e a composição química da camada de depleção de cátions obtida em vidros alcalinos têm sido medida através de inúmeras técnicas podendo ser diretas, por exemplo utilizando imagens de microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal, ou indiretas utilizando mapeamento químico ou inferindo o valor da espessura pelos dados de corrente e tempo de tratamento (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; LEPIENSKI *et al.*, 1993).

Uma série de modelos tem sido propostos com o intuito de prever a formação, estrutura e propriedades da camada de depleção de cátions em vidros alcalinos. As teorias mais simples assumem apenas um íon como responsável pela condução da corrente iônica e pela formação da camada de depleção. Deste modo, a espessura da camada de depleção em um dado instante de tempo t pode ser estimada a partir da carga externa $Q(t)$ transferida pelo circuito de corrente contínua (a carga externa pode ser obtida experimentalmente através da integração da curva de corrente vs tempo). Assim, é possível estimar a espessura da camada de depleção $d(t)$ como

$$d(t) = \frac{1}{A\rho_p e} \int_0^t I(t) dt = \frac{Q(t)}{A\rho_p e}, \quad (1)$$

onde A é a área da amostra, ρ_p a densidade do cátion com mais mobilidade no vidro, $I(t)$ a corrente externa e e a carga elementar. Este método simples é geralmente empregado para estimar a espessura da camada de depleção com concordância razoável quando comparado com resultados de outras técnicas para medição desta camada (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; LEPIENSKI *et al.*, 1993).

Vários modelos também foram propostos com o intuito de analisar as características da curva de corrente vs tempo para extrair informações das medidas experimentais destas quantidades. Uma das abordagens mais comuns neste sentido é a utilização de circuitos elétricos equivalentes para representar o sistema em que será aplicada a adesão anódica (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

Albaugh (ALBAUGH, 1991) propôs um modelo que utiliza um capacitor variável ligado em série com um resistor de resistência constante para representar a camada de depleção de cátions e a

resistência do volume do vidro, respectivamente. Neste modelo, a espessura da camada de depleção pode ser determinada utilizando a equação (1). Além disso, a capacitância C para uma dada espessura d da camada de depleção pode ser determinada como:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} = \frac{\varepsilon_G A^2 \rho_p}{Q} , \quad (2)$$

onde ε_0 é permissividade do vácuo, ε é a permissividade relativa, ε_G é a permissividade do vidro. A resistência R do volume do vidro depende de sua condutividade e pode ser expressa, para temperaturas inferiores a T_g , como uma relação de Arrhenius:

$$R = \frac{L}{A \sigma_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) , \quad (3)$$

onde L é a espessura do vidro, σ_0 é a condutividade do vidro, E_a é a energia de ativação do processo de condução no vidro, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Assim, a carga que flui no circuito equivalente do modelo de Albaugh deve obedecer à seguinte equação diferencial:

$$R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q^2}{\varepsilon_G \rho_p A^2} = V . \quad (4)$$

Utilizando as condições de contorno $t = 0$, $Q = 0$, $Q(t)$ pode ser expressa como:

$$Q = \frac{V \tau}{R} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) , \quad (5)$$

onde τ é uma constante de tempo que pode ser expressa como:

$$\tau = \frac{R (\varepsilon_G \rho_p A^2 V)^{1/2}}{V} . \quad (6)$$

Diferenciando a equação (5) em relação ao tempo é possível obter uma expressão para $I(t)$:

$$I = I_{max} \operatorname{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right) , \quad (7)$$

onde a corrente máxima I_{max} é:

$$I_{max} = \frac{VA \sigma_0}{L} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) . \quad (8)$$

Valores de I_{max} obtidos experimentalmente em diferentes temperaturas para um dado valor de potencial aplicado podem ser utilizados para obter a energia de ativação E_a através da linearização de gráficos de $\ln I_{max}$ vs $1/T$. A condução em um vidro submetido a adesão anódica pode ter como mecanismo de ativação predominante a temperatura ou o potencial aplicado. Segundo Dziuban

(DZIUBAN, 2006), o transporte de cargas durante a adesão anódica é formado pela migração de íons de sódio, e este processo é ativado termicamente. Foi argumentado que o aumento do potencial aplicado durante o processo de adesão anódica resulta na translação da curva linearizada de $\ln I_{max}$ vs $1/T$ em direção a valores mais elevados de I_{max} sem alterar a inclinação da curva, ou seja, sem alterar o valor da energia de ativação.

Combinando as equações (1) e (5) é possível verificar que, para dadas condições de aplicação da adesão anódica, há um valor limite para a espessura da camada de depleção

$$d = \left(\frac{\epsilon_G V}{\rho_p} \right)^{(1/2)} \tanh \left(\frac{t}{\tau} \right) , \quad (9)$$

onde é possível identificar a máxima espessura da camada de depleção d_{max} como sendo:

$$d_{max} = \left(\frac{\epsilon_G V}{\rho_p} \right)^{(1/2)} . \quad (10)$$

Deste modo, o modelo proposto por Albaugh (ALBAUGH, 1991) estabelece que embora o mecanismo principal de condução no vidro submetido a adesão anódica seja a temperatura empregada, a espessura da camada de depleção tem um valor limite determinado por propriedades do vidro (ϵ_G e ρ_p) e pelo potencial aplicado.

Em processos produtivos, eletrodos em forma de placas planas são preferidos. Esta configuração tem a vantagem de apresentar maior homogeneidade na distribuição de temperatura e campo elétrico, mas existe o risco de que bolhas de ar fiquem presas entre os materiais, o que leva a uma baixa adesão. De modo alternativo, eletrodos pontuais como o representado na figura 3 podem ser utilizados. Neste caso, a área de contato pleno inicial entre as duas superfícies se dá logo abaixo do eletrodo, geralmente posicionado no centro da montagem. Esta área de contato pleno cresce rapidamente do centro para as bordas, expulsando o ar remanescente entre os dois materiais e evitando a formação de bolhas (HUANG; YANG, 2002; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). No entanto, eletrodos pontuais têm como desvantagem a necessidade de um maior tempo de tratamento para a obtenção da adesão (WU *et al.*, 2013).

Uma vez que a adesão anódica é um processo extensivamente utilizado, atenção tem sido dada ao desenvolvimento de sua qualidade e eficiência, especialmente em relação à diminuição do tempo de tratamento necessário para a obtenção da adesão (ELREFAEY; JANCZAK-RUSCH; KOEBEL, 2014; LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000; LUO *et al.*, 2012; WEI; WONG; LEE, 2004). Lee e colaboradores (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000) aplicaram um potencial pulsado na forma de uma onda quadrada (sem a inversão da polaridade como ocorre em

circuitos de corrente alternada) com o intuito de diminuir o tempo necessário para se obter a adesão do par Pyrex-Si. A diminuição no tempo de tratamento foi atribuída à reativação da migração dos íons de sódio devido à transição entre o potencial de base e potencial de pico, o que leva a uma maior taxa de reação na interface, bem como a diminuição da taxa com que a corrente diminui após o estabelecimento do pico de corrente. Além disso, a frequência com que ocorre a mudança do valor do potencial também demonstrou ser um fator importante. Uma redução de até três vezes no tempo de tratamento foi observada quando o tempo para mudança no potencial foi utilizada entre 10 e 30 s. A mesma redução no tempo de tratamento foi observada quando uma diferença de 100 V foi utilizada entre o potencial base e o potencial de pico.

A qualidade da adesão depende de três propriedades do material do anodo (metal ou semicondutor que será aderido ao vidro). A primeira propriedade é a capacidade do material do ânodo de evitar o movimento de íons para dentro do catodo (vidro) ou a partir deste para o anodo. Um anodo que apresente um bloqueio perfeito nem fornece íons móveis para o material do cátodo nem aceita íons móveis deste material. Se o material do ânodo tem um caráter de não-bloqueio forte, como a prata, íons do material do ânodo podem migrar para dentro o vidro. Deste modo, o vidro se comporta como um resistor. A consequência disto é que uma polarização muito tênue ocorre no vidro próximo ao anodo, de modo que a força eletrostática na interface possui intensidade muito pequena, não sendo eficaz para colocar as superfícies em contato pleno e levar uma boa ligação. Além disso, os gráficos da corrente em função do tempo para anodos de prata não mostram o pico de corrente característico seguido da redução gradual da corrente (WALLIS, 1970). Uma comparação dos raios iônicos tabelados, valências e energias de ionização de metais sugere que a tendência para a migração para o vidro sob um campo elétrico aplicado depende principalmente da energia de ionização e valência do íon metálico, em vez de seu raio iônico. Esta falta de dependência do raio iônico é semelhante à observada nos coeficientes de difusão nos vidros fundidos (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

A segunda propriedade do material do ânodo é a capacidade para formar uma ligação de alta qualidade na interface, tal como por meio da formação de uma camada fina de óxido aderente ao material do anodo. O óxido não deve ser demasiadamente frágil e deve aderir bem tanto ao metal quanto ao vidro. Foi demonstrado que o molibdênio pode apresentar boa adesão com o vidro, mas seu óxido adere mal ao metal, de modo que a adesão anódica de molibdênio tem sido relatada como sendo mecanicamente fraca, a menos que procedimentos especiais e tratamentos de superfície sejam aplicados (WALLIS, 1975). A utilização de atmosferas especiais podem resolver tais questões de adesão, como foi demonstrado para o par GaAs e vidro (HÖK, 1983). Em outros casos, a pré-

oxidação do material do anodo pode melhorar a qualidade da adesão (BOROM, 1973).

A terceira propriedade do material do ânodo é o grau de incompatibilidade térmica em termos do coeficiente de expansão térmica entre metal/semicondutor e vidro (BRIAND; WEBER; F. DE ROOIJ, 2004). Idealmente, esta deve ser tão pequena quanto possível, a fim de evitar que tensões térmicas separem qualquer ligação formada durante o esfriamento até a temperatura ambiente a partir da temperatura de processo. No entanto, se os materiais estão na forma de filmes ou lâminas, Wallis e Pomerantz (WALLIS; POMERANTZ, 1969) relataram que há certo número de metais que podem ser aderidos a vidros contendo sódio, mesmo quando uma grande diferença de coeficiente de expansão térmica existe.

Uma ligação com elevada resistência mecânica entre metal e vidro pode ser obtida utilizando a técnica da adesão anódica. (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Para avaliar a adesão do par metal-vidro submetido a adesão anódica, testes de tração semelhantes aos empregados na avaliação de revestimentos são utilizados. Neste tipo de avaliação o par aderido é colado em suportes utilizando adesivo epoxy e então tracionado axialmente até que ocorra a separação dos materiais. De modo geral, a falha entre o metal e vidro aderidos não ocorre na interface entre os materiais. Ao invés disso, a falha geralmente ocorre no vidro, indicando que uma forte adesão foi obtida. Deste modo, a adesão não é a parte menos resistente do conjunto. Frequentemente o modo de falha reportado é a fratura do vidro, indicado pela presença de vidro residual que permanece sobre a interface aderida (DUNN; CUNNINGHAM; LABOSSIERE, 2000; HURD; CARETTA; GERBERICH, 1995; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Em um trabalho dedicado a avaliação da influência dos parâmetros de processo sobre a adesão de Si e Pyrex, Wei e colaboradores (WEI *et al.*, 2003) reportaram que os pares aderidos utilizando as maiores temperaturas não puderam ser completamente separados ocorrendo a fratura do vidro próximo a interface. Deste modo, os autores concluíram que a adesão entre Pyrex e Si para essas temperaturas de tratamento possui um valor superior ao medido utilizando o método de tração.

A adesão anódica, por ser uma técnica relativamente simples, tem sido utilizada na área da microeletrônica e dos sensores (BLOM *et al.*, 2001). Além disso, a combinação de titânio e biovidros ligados através deste método podem resultar na obtenção de sistemas bioativos (MROZEK, 2009).

Segundo Mrozek (MROZEK, 2009) a combinação de titânio e biovidros ligados através deste método podem resultar na obtenção de sistemas bioativos. Este trabalho relata a primeira utilização da adesão anódica para a confecção de recobrimentos de implantes bioativos. O processo de adesão anódica foi realizado após a preparação da superfície do titânio (que foi oxidada

termicamente) e da superfície do biovidro 60S3.8 (que foi recoberta com um vidro bioinerte de 0,17 mm de espessura). Deste modo o metal e o biovidro foram soldados anodicamente através da interface óxido de titânio – vidro bioinerte. O processo de adesão foi realizado com 20 minutos de preaquecimento com uma taxa de 5°C/min até a temperatura de 530 °C que então foi mantida por 5 min. Durante este último intervalo de tempo foi aplicada uma ddp de 100 V. A escolha de um procedimento que resulta num recobrimento multicamada foi utilizada por apresentar a vantagem de utilização de temperaturas relativamente baixas (longe do ponto de amolecimento do biovidro) evitando devitrificação e diminuindo o estresse térmico o qual o sistema foi submetido.

Os resultados apresentados por Mrozek (MROZEK, 2009) indicam que a qualidade das superfícies é um fator importante para o sucesso da adesão anódica de biovidro e metal. Segundo Knowles e van Helvoort (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006), a reação de oxidação na interface promove uma ligação forte entre as partes devido à presença de oxigênio nesta camada e a ausência de hidrogênio.

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Em qualquer área de pesquisa é importante estabelecer quais variáveis são relevantes em dado estudo e como estas variáveis podem contribuir para a variação dos parâmetros que estão sendo analisados. O planejamento experimental é uma técnica que pode ser empregada neste sentido. Algumas aplicações típicas do planejamento experimental são (CALADO; MONTGOMERY, 2003):

- Avaliação e comparação de configurações experimentais
- Avaliação de diferentes materiais
- Seleção de parâmetros experimentais

O planejamento experimental apresenta três princípios básicos: replicação, aleatoriedade e a utilização de blocos experimentais. A utilização de réplicas no experimento é importante para a obtenção da incerteza experimental. A estimativa das incertezas é essencial para verificar se as diferenças observadas nos dados são estatisticamente significantes. Além disso, se a média de uma amostra for utilizada para estimar o efeito de algum fator no experimento, a replicação permite a obtenção de uma estimativa mais precisa deste fator. Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente. Os

experimentos, com suas réplicas, devem ser realizados de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição igualitária de todos os fatores não considerados. Por último, o uso de blocos experimentais é importante para evitar que não homogeneidades devido a fatores conhecidos, como por exemplo o uso de diferentes materiais em certo experimento, estejam presentes nos dados obtidos (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O planejamento experimental permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O planejamento fatorial permite que o efeito de vários fatores sobre uma dada variável de resposta sejam estudados simultaneamente. Os valores atribuídos que cada fator na execução do experimento são chamados de níveis. Por exemplo, cada valor de temperatura utilizada em dado experimento constituem os níveis do fator temperatura. O planejamento fatorial permite a combinação de todos os fatores em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável sujeita a variação de todos os fatores. Na análise de experimentos fatoriais primeiramente é dada atenção ao efeito de cada fator, isto é, seu efeito sobre o dado medido. Posteriormente é avaliada a interação entre os fatores, ou seja, a maneira como o efeito de um fator depende dos efeitos dos outros fatores (MANDEL, 1964).

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k é o número de fatores. Por exemplo, em um planejamento fatorial onde três fatores são variados em dois níveis temos 2^3 . Neste caso, se três réplicas sejam empregadas para cada condição experimental, vinte e quatro experimentos devem ser realizados.

A análise dos efeitos dos fatores empregados no planejamento experimental é conduzida utilizando a análise de variância multivariável. A análise de variância compara médias de diferentes populações para verificar se essas populações possuem médias iguais ou não. Assim, essa técnica permite que vários grupos sejam comparados a um só tempo (MILONE, 2004). Assim, é preciso testar a veracidade da hipótese H_0 (hipótese nula – médias são iguais) e da hipótese H_1 (hipótese alternativa – ao menos uma das médias é diferente das demais). É possível utilizar um grau de confiança de 99% ($\alpha = 0,01$) ou de 95% ($\alpha = 0,05$) na aplicação da análise de variância. Para aplicar o teste de variância é preciso calcular a estatística de teste F, que é composta pela razão de duas estimativas, variância entre amostras e variância dentro de amostras. Se o valor obtido pela equação da estatística de teste for maior que o valor crítico tabelado pela distribuição F, referente à estatística teórica, rejeita-se a hipótese nula. Isto indica que existe pelo menos uma diferença significativa entre as médias que estão sendo comparadas. A rejeição ou não da hipótese nula também pode ser

verificada através do cálculo da probabilidade p . Se o valor p for menor ou igual a $\alpha = 0,05$, para um grau de confiança de 95%, rejeita-se a hipótese nula. Se o valor p for maior que $\alpha = 0,05$ não se rejeita a hipótese nula, não existindo assim, evidências suficientes para afirmar que existem diferenças significativas entre as médias analisadas (TRIOLA, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A organização desse capítulo foi realizada separando a descrição dos procedimentos em duas seções principais: (1) Adesão anódica e (2) Camada modificada. A primeira seção trata da preparação das amostras, execução do processo de adesão anódica, análise da adesão e análise da bioatividade obtida pela adesão dos biovidros ao Ti ligado. A segunda seção apresenta os procedimentos relacionados com a caracterização da camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente remoção do biovidro. Os procedimentos relacionados a avaliação da bioatividade são apresentados na segunda seção.

3.1 ADESÃO ANÓDICA

3.1.1 Preparação das amostras

No presente trabalho foram estudadas algumas das características obtidas através do uso do processo de adesão anódica entre o Ti ligado (Ti-6Al-4V) e dois tipos de biovidros (52S4.6 e 45S5). A liga Ti-6Al-4V foi escolhida por ser amplamente utilizada em implantes e próteses ortopédicas, especialmente em prótese para substituição da articulação do quadril (GEETHA *et al.*, 2009). Os biovidros 45S5 e 52S4.6 foram escolhidos devido a sua reconhecida bioatividade (HENCH, LARRY L; ANDERSSON, 1993), como descrito anteriormente na revisão bibliográfica.

Amostras de titânio ligado (Ti-6Al-4V ELI grau médico) e amostras de biovidro com composição química próxima ao 52S4.6 Bioglass® e ao 45S5 Bioglass® foram utilizadas. As amostras de Ti ligado foram preparadas através do corte de barras de diâmetro de 15,88 mm e 6 mm em discos com espessura de 2 mm. A matéria-prima de Ti ligado foi cordialmente doada pela empresa Neoortho Produtos Ortopédicos S/A. As amostras de biovidro foram preparadas pelo Laboratório de Materiais Vítreatos (LAMAV – UFSCar) através da mistura e fusão de reagentes óxidos com o intuito de levar a seguinte composição química: 52 - SiO₂; 6 - P₂O₅; 21 - Na₂O; 21 - CaO e 45 - SiO₂; 6 - P₂O₅; 24,5 - Na₂O; 24,5 - CaO (porcentagem em peso), para os biovidros 52S4.6 e 45S5, respectivamente. Discos com faces paralelas (Ø17x2 mm) foram obtidos e então cortados em quatro partes. A espessura de 2 mm para as amostras de Ti ligado e biovidro foi escolhida por facilitar o manuseio destes materiais, principalmente quando a etapa de polimento

mecânico foi realizada.

As amostras de Ti ligado e biovidro foram sucessivamente lixadas e polidas com lixas de SiC, diamante em suspensão (3 μm) e sílica coloidal para obter superfícies polidas e espelhadas. Posteriormente as amostras foram lavadas em banho de ultrassom utilizando acetona, álcool isopropílico e água destilada antes do processo de adesão anódica ser aplicado. A rugosidade das superfícies (rugosidade quadrática média – R_q) foi obtida utilizando um perfilometro (Taylor Hobson – TalySurf 2) após a preparação das superfícies.

3.1.2 Aplicação do Processo de Adesão Anódica

A adesão entre biovidro e Ti ligado foi realizada utilizando um dispositivo projetado e fabricado para o posicionamento das amostras e aplicação da tensão. O eletrodo (catodo) foi fabricado em aço inoxidável 304. Um suporte fabricado em Ti puro foi utilizado para proporcionar o contato elétrico com o anodo (amostra de Ti ligado). O catodo foi produzido com corpo cilíndrico de 6 mm de diâmetro e superfície de contato plana com o vidro. A figura 7 mostra uma ilustração esquemática do posicionamento dos eletrodos e das amostras de biovidro e Ti ligado utilizados no processo de adesão anódica. A figura 7(a) mostra o posicionamento dos materiais quando a amostra de Ti ligado de diâmetro de 15,88 mm foi utilizada. A figura 7(b) amostra o posicionamento dos materiais quando a amostra de Ti ligado de 6 mm de diâmetro foi utilizada. Apenas o ensaio de cisalhamento empregou amostra de Ti ligado de diâmetro de 6 mm. Os demais experimentos e análises foram realizados com amostras de Ti ligado de diâmetro de 15,88 mm.

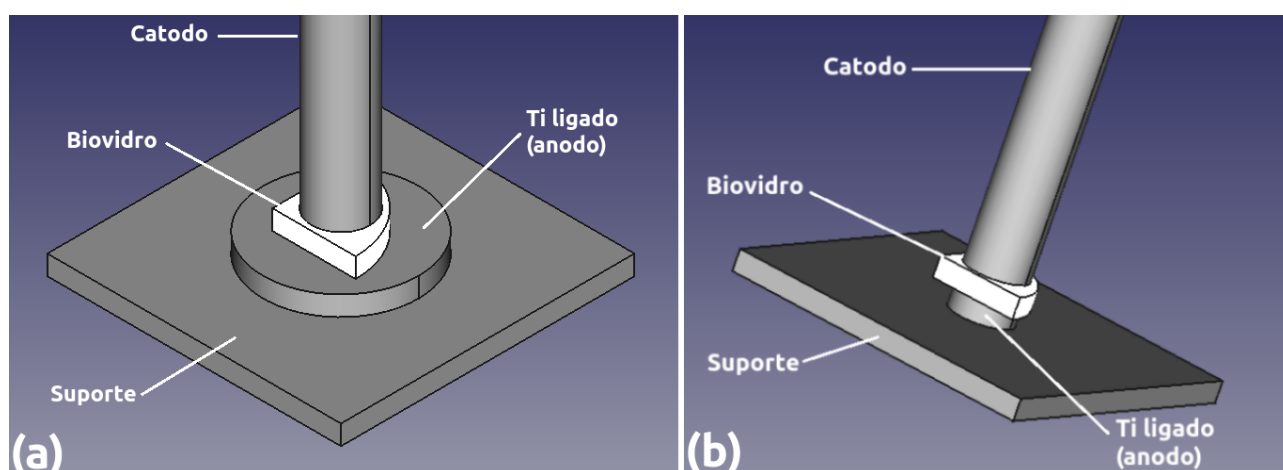


Figura 7: Ilustração esquemática do posicionamento dos eletrodos e das amostras de biovidro e Ti ligado durante o processo de adesão anódica. (a) amostra de Ti ligado de diâmetro de 15,88 mm. (b) amostra de Ti ligado de diâmetro 6 mm.

Para o aquecimento do conjunto amostras-dispositivo foi utilizada uma estufa com capacidade de aquecimento de até 300 °C (Quimis Q317M). Para a aplicação do potencial foi utilizada uma fonte de tensão máxima de 600 V e corrente máxima de 8 A (Chroma 62012P-600-8). Os dados de corrente foram monitorados medindo a queda de tensão em um resistor de 560 Ω ligado em série com o circuito formado pelas amostras e a fonte de tensão. Para tal foi utilizado um multímetro de bancada (Minipa MDM-8156) conectado através de uma interface RS232 a um computador. Os dados coletados de corrente e tempo foram utilizados para calcular a carga externa transferida durante o processo de adesão. A figura 8 ilustra a montagem experimental. Ao término do experimento a fonte de tensão e a estufa foram desligadas e as amostras foram deixadas para esfriar vagarosamente dentro da estufa. Essa medida visou minimizar a possibilidade de ocorrerem fraturas na região de adesão devido ao resfriamento rápido e à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Ti ligado e dos biovidros.

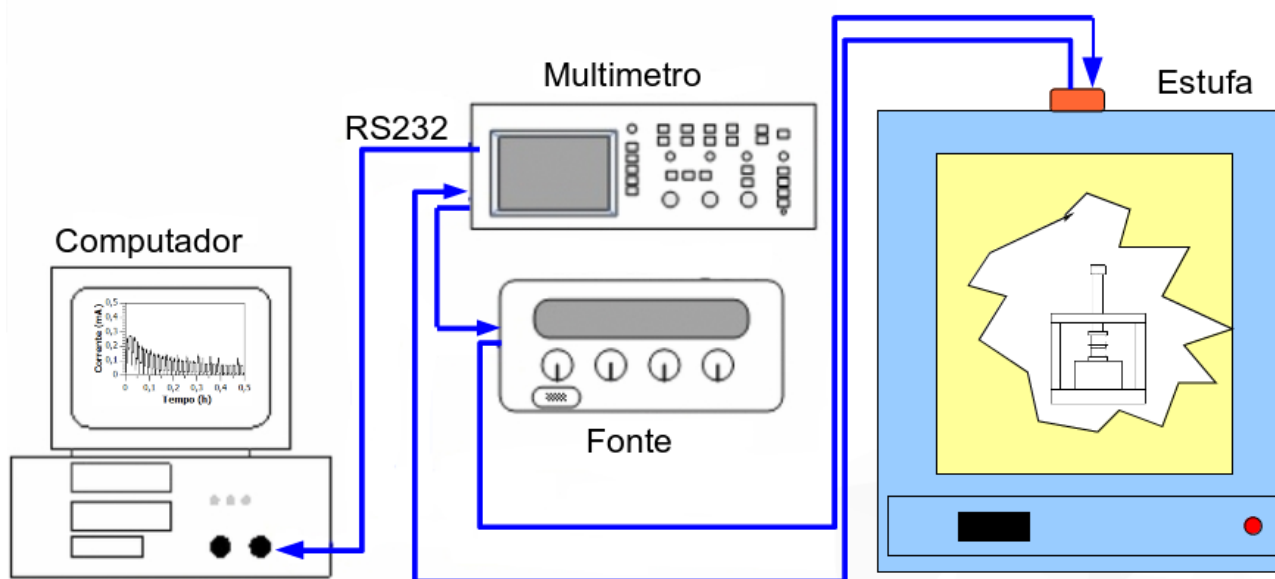


Figura 8: Configuração experimental para adesão anódica.

Resultados preliminares indicaram que um tempo de tratamento maior do que 12 h, muito maior do que os poucos minutos geralmente relatados para a adesão do Si e Pyrex (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006), seria necessário para completar a adesão do Ti ligado aos biovidros. A espessura das amostras de biovidro (2 mm) foi identificada como um fator chave para a necessidade de um tempo tão longo de tratamento. A adesão anódica tem como princípio que a migração de cátions pertencentes ao vidro deve ocorrer pela ação de um campo elétrico oriundo da aplicação de

um potencial constante entre os eletrodos. De modo geral, os vidros empregados comercialmente e em inúmeras pesquisas no processo de adesão anódica possuem espessuras da ordem de 500 μm (KHANDAN *et al.*, 2014; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; YANG; WU; CHANG, 2014). A intensidade do campo elétrico na interface entre vidro e metal depende da distância de separação dos eletrodos, ou seja, da espessura do vidro utilizado. Quanto maior a espessura do vidro, menor será a intensidade do campo elétrico na interface e mais lenta será a migração dos cátions responsáveis pelo estabelecimento da camada de depleção e do contato pleno entre as superfícies. Para diminuir o efeito do aumento do tempo de tratamento devido a espessura dos biovidros utilizados foi adotado o modo de aplicação do potencial na forma uma onda quadrada como descrito por Lee e colaboradores (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000). A diferença entre os potenciais de base e pico e o tempo para a troca entre estes potenciais foram de 100 V e 30 s, respectivamente. Estas condições apresentaram a maior diminuição no tempo de tratamento no trabalho de Lee e colaboradores (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000) e por conta disso foram adotadas neste trabalho.

A figura 9 mostra a curva de tensão vs tempo para exemplificar como se dá a aplicação do potencial variável (onda quadrada) utilizado no processo de adesão anódica. Para facilitar a visualização apenas a condição de potencial de 600-500 V está sendo mostrada. Pela mesma razão apenas os primeiros 120 s de aplicação do potencial estão expressos no gráfico da figura 9. Neste exemplo o potencial de pico é de 600 V, o potencial de base é 500 V e o tempo para a troca entre estes potenciais é de 30 s.

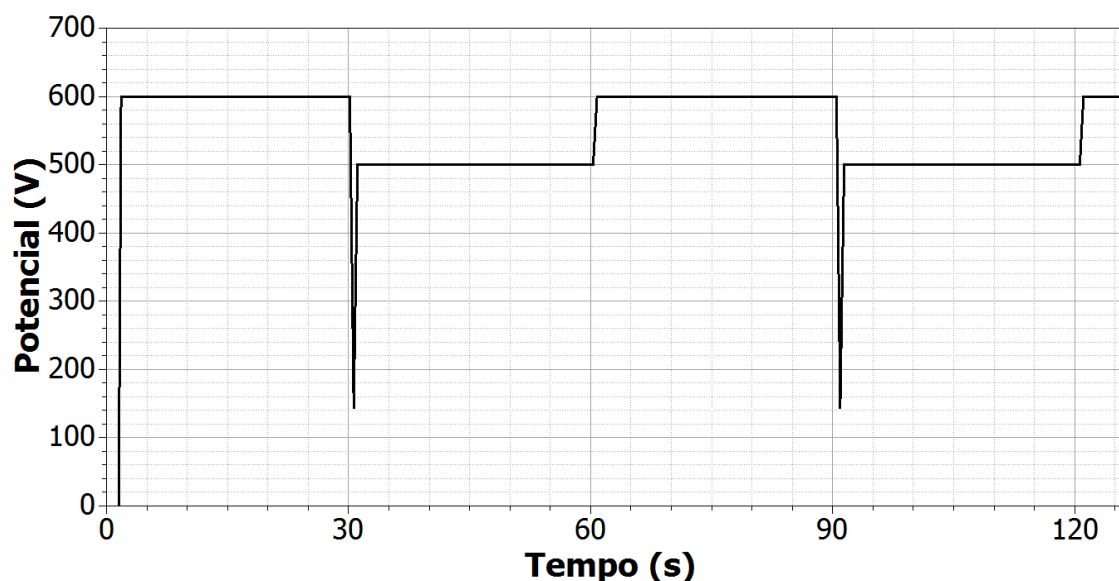


Figura 9: Exemplo do potencial variável (onda quadrada) utilizado no processo de adesão anódica.

Um planejamento de experimentos do tipo fatorial 2^3 foi adotado no estudo do processo de adesão anódica entre Ti ligado e biovidros. Sendo assim, os fatores temperatura, tensão e o tipo de biovidro foram avaliados em dois níveis. A tabela 3 mostra um resumo de como os parâmetros foram variados. Três réplicas foram realizadas para cada experimento.

Tabela 3: Variação dos parâmetros para a adesão anódica

Níveis	Fatores		
	Biovidro	Temperatura (°C)	Tensão (V)
1	52S4.6	300	600-500
2	45S5	250	500-400

Os níveis de temperatura foram escolhidos de modo a minimizar os efeitos da tensão residual que surge pelo resfriamento da temperatura de tratamento para a temperatura ambiente e que é devida a diferença de coeficientes de expansão térmica dos materiais empregados. Além disso, segundo Knowles e van Helvoort (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006) tem sido reportado na literatura a temperatura de 250 °C como uma das menores temperaturas que podem ser empregadas para a obtenção de uma boa adesão pela técnica de adesão anódica no contexto da união entre Si e vidro Pyrex. Quanto aos níveis de potencial elétrico, resultados preliminares de experimentos conduzidos neste trabalho indicaram que potenciais maiores do que 600 V levavam a descargas superficiais e para potenciais acima de 1000 V até a ruptura dielétrica dos biovidros. Em vista disso, o potencial elétrico aplicado foi limitado a um valor máximo de 600 V.

Dois tipos de controle foram utilizados nos experimentos: (1) o tempo em que temperatura e potencial foram aplicados – fixo em 9 horas; (2) a quantidade de carga transferida durante a aplicação da adesão anódica – fixo em 0,45 C. Foram realizados em primeiro lugar os experimentos com a condição de controle (1) e a utilização do biovidro 52S4.6 com o objetivo coletar resultados nas condições mais simples aqui propostas para a aplicação da técnica de adesão anódica e assim facilitar o aprendizado em relação as nuances dos procedimentos empregados. Este tipo particular de biovidro foi escolhido para os primeiros experimentos do presente estudo devido a sua reconhecida bioatividade (HENCH, LARRY L; ANDERSSON, 1993), e devido a seu coeficiente de expansão térmica. O valor de $13,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ foi calculado para o coeficiente de expansão térmica deste biovidro a partir de sua composição química utilizando os métodos descritos por Farid (FARID, 2012). Este valor é inferior ao coeficiente de expansão térmica de $15,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ geralmente

relatado na literatura para o biovidro 45S5 (JONES, 2013) e, deste modo, mais próximo ao valor de coeficiente de expansão térmica de $9,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ frequentemente relatado para o Ti-6Al-4V (GOMEZ-VEGA *et al.*, 2000).

3.1.3 Avaliação do Processo de Adesão Anódica

Após a aplicação do processo de adesão anódica nas diferentes condições experimentais estabelecidas na seção anterior, a adesão obtida foi avaliada de acordo com as condições de controle apresentadas.

Dos experimentos realizados com a condição de controle (1) foram avaliados os dados obtidos para a carga total transferida no período de 9 h de tratamento. Através destes dados foi definido o valor da carga transferida para os experimentos realizados com a condição de controle (2). Este valor foi estabelecido como o menor valor de carga transferida (média de três réplicas) em que se obteve a adesão do Ti ligado ao biovidro 52S4.6. Dos experimentos realizados com a condição de controle (2) foram obtidos os dados listados na tabela 4.

Tabela 4: Dados obtidos dos experimentos realizados com a condição de controle (2) – carga transferida de 0,45 C.

Dado obtido	Modo de obtenção
Tempo para atingir a carga limite	Monitoramento da curva de carga vs tempo
Valor máximo da corrente	Monitoramento da curva de corrente vs tempo
Espessura da camada de depleção	Avaliação da seção transversal de amostras aderidas anodicamente
Adesão	Ensaio de cisalhamento

Os dados obtidos foram analisados utilizando a análise de variância multivariável com o objetivo de verificar se há diferença com significância estatística entre os valores das médias obtidas para os dados coletados conforme a variação dos níveis dos fatores apresentados na tabela 3, ou seja, se a variação destes parâmetros produz um efeito com significância estatística. Um grau de confiança de 95% foi adotado para esta análise. Deste modo, a obtenção de um valor de $p < 0,05$ leva a aceitação da hipótese de que a variação dos parâmetros produz um efeito com significância estatística sobre os dados coletados.

Como forma de avaliar a presença da camada de depleção nos biovidros após o processo de adesão anódica ser aplicado, amostras foram embutidas em baquelite e cortadas com uma cortadeira de precisão (Minitom Struers) em lâminas com espessura de aproximadamente 2 mm com o intuito de avaliar a seção transversal dos pares aderidos. Após o corte, as seções transversais foram lixadas e polidas com lixas de SiC, diamante em suspensão (3 μm) com o intuito de obter superfícies planas. Imagens de MEV (Tescan Vega3) e mapeamento químico utilizando a técnica de EDS (Oxford Instruments) foram empregados para medir a espessura da camada de depleção. Para cada seção transversal analisada, cinco perfis de EDS foram obtidos, sendo três próximos ao centro da interface e dois em regiões próximas às bordas. A espessura da camada de depleção de Na foi determinada como sendo igual a distância entre a interface biovidro-Ti até a região em que a composição química do biovidro atinge os valores do volume para o sódio. A interface foi localizada com base na meia altura na região de transição dos perfis do Ti e do Si.

A resistência da adesão obtida conforme a aplicação das diversas condições experimentais foi avaliada através de um ensaio de cisalhamento. Amostras submetidas a adesão anódica com a condição de controle (2) foram posicionadas em um dispositivo projetado e fabricado para fixar a amostra de Ti ligado enquanto uma força de cisalhamento foi aplicada sobre a lateral do biovidro. A disponibilidade de materiais para a fabricação deste dispositivo levou a escolha do uso de amostras de Ti ligado de diâmetro de 6 mm para o ensaio de cisalhamento em vez de amostras de Ti ligado de diâmetro de 15,88 mm como nos demais experimentos. Para isso, uma máquina universal de ensaios (Instron 8872) foi utilizada. A resistência da adesão foi obtida a partir da razão entre o valor da força máxima registrada no ensaio e o valor da área do eletrodo utilizado. A figura 10(a) mostra um esquema do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e o posicionamento da amostra. A figura 10(b) mostra um vista lateral do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e também uma representação da aplicação da força de cisalhamento.

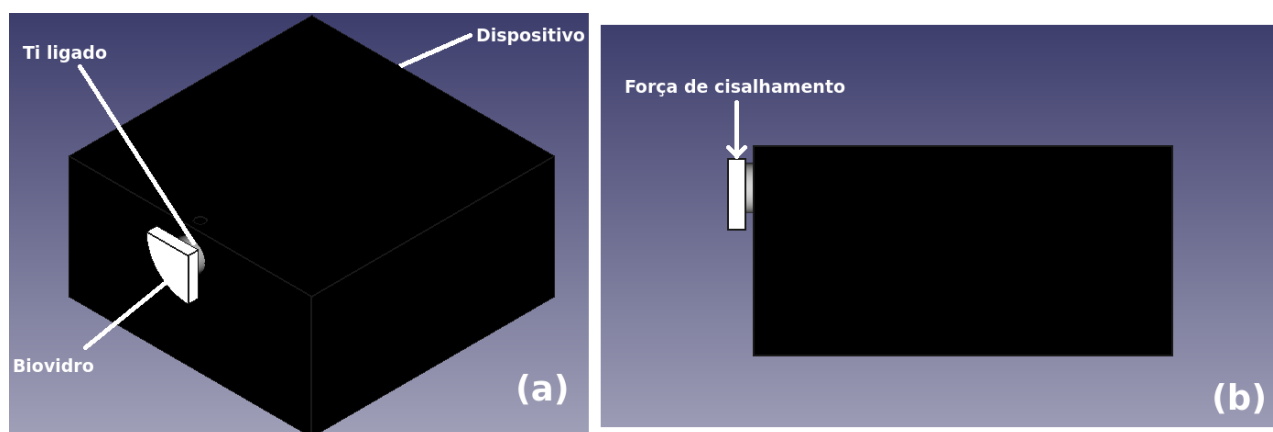


Figura 10: (a) Esquema do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e o posicionamento da amostra. A figura. (b) Vista lateral do dispositivo para o ensaio de cisalhamento e também uma representação da aplicação da força de cisalhamento

3.1.4 Bioatividade – Adesão anódica

A bioatividade das amostras submetidas à adesão anódica foi avaliada utilizando uma solução simuladora de fluido corpórea, muito conhecida como SBF, além de tubos de falcon e estufa incubadora. A solução SBF foi preparada dissolvendo os reagentes listados na tabela 5 em água destilada a 37 °C e mantendo o pH em 7,40 com tris ($C_4H_{11}NO_3$) e HCl (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Cada amostra foi colocada em um tubo de falcon contendo 50 mL de solução SBF e então colocada em uma estufa incubadora a 37 °C. A temperatura e o volume de solução utilizados no teste de bioatividade foram estabelecidos conforme a metodologia descrita por Kokubo e Takadama (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Tabela 5: Reagentes químicos para preparação da solução SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006)

Reagente	Nome	Quantidade/L
NaCl	Cloreto de sódio	8,035 g
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio	0,355 g
KCl	Cloreto de potássio	0,225 g
K ₂ HPO ₄ 3H ₂ O	Potássio fosfato bibásico anidro	0,231 g
MgCl ₂ 6H ₂ O	Cloreto de magnésio	0,311 g
HCl 1mol/L	Ácido clorídrico	39 mL
CaCl ₂	Cloreto de cálcio	0,292 g
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio	0,072 g
C ₄ H ₁₁ NO ₃	Tris - (hidroximetil) amino metano	6,118 g

Os primeiros testes de bioatividade foram realizados com amostras submetidas a adesão anódica com a condição de controle (1). Para este teste o tempo de imersão em SBF foi estabelecido como sendo de 72 h. Os biovidros 45S5 e 52S4.6 formam uma camada de apatita hidroxicarbonato em períodos de imersão em SBF menores do que um dia, sendo isso um indicativo de sua alta bioatividade (HENCH, LARRY L; ANDERSSON, 1993). Deste modo, os tempos de imersão em SBF de 72 h foram considerados suficientes para avaliar de modo preliminar se a adesão anódica tem impacto sobre a bioatividade do biovidro estudado inicialmente (52S4.6).

De modo a demonstrar a estabilidade de adesão obtida entre os biovidros empregados e o Ti ligado, amostras submetidas a adesão anódica foram imersas em SBF pelo período de 30 dias. Após este período de imersão as amostras foram inspecionadas para verificar se permaneceram aderidas.

De modo geral, uma resposta bioativa positiva em testes *in vitro* usando SBF é atribuída a formação de uma camada de hidroxiapatita sobre a superfície das amostras avaliadas (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Contudo, a formação de compostos não estequiométricos de apatita, como por exemplo a formação da hidroxiapatita carbonatada (HCA), também são relacionados a uma resposta bioativa positiva, especialmente quando biovidros são imersos em SBF (HENCH, LARRY L; ANDERSSON, 1993). Assim, uma resposta bioativa positiva foi atribuída neste trabalho à formação de uma camada de apatita não estequiométrica sobre a superfície das amostras avaliadas utilizando SBF.

Após os testes de bioatividade a apatita formada sobre as amostras foi identificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Tescan Vega 3) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS – Oxford Instruments). A técnica de EDS foi utilizada para obter a quantidade relativa de cálcio e fósforo para determinar a razão entre Ca e P presentes na camada de apatita. A técnica de Espectroscopia Raman (Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R) foi utilizada para a identificação da apatita formada sobre a superfície das amostras após a imersão em SBF. Os espectros Raman foram obtidos utilizando laser de comprimento de onda de 532 nm. Os espectros foram obtidos através da integração de 10 exposições totalizando um tempo de acumulação de 30 s. Os espectros adquiridos foram comparados com o espectro Raman da hidroxiapatita mineral obtido do banco de dados RUFF utilizando o espectro identificado como ID R060180, disponível em <http://rruff.info/>.

3.2 CAMADA MODIFICADA

3.2.1 Caracterização da Camada Modificada

Resultados dos primeiros experimentos realizados neste trabalho indicaram que o Ti ligado sofre modificações em sua superfície após a aplicação da adesão anódica. Após a remoção mecânica obtida pela aplicação de um torque externo ao par vidro-metal aderido pelo uso da adesão anódica, foi possível observar a presença de uma camada modificada sobre o Ti ligado. Foi observado também a fratura dos biovidros na interface vidro-metal. Sendo assim, procedimentos para a caracterização morfológica, mecânica e química foram empregados com o intuito de investigar as propriedades desta camada modificada.

Para avaliar as alterações morfológicas obtidas sobre a superfície do Ti ligado, amostras mecanicamente separadas depois de submetidas à adesão anódica foram analisadas utilizando imagens de microscopia óptica (Olympus BX51) e imagens de MEV (Tescan Vega3). Estes procedimentos foram empregados com o intuito de investigar a presença desta camada modificada sobre a superfície do Ti ligado, bem como analisar a morfologia do biovidro aderido e remanescente na superfície do Ti ligado após a fratura mecânica do vidro.

A composição química da camada modificada foi investigada através do uso da técnica de EDS (Oxford Instruments) em conjunto com imagens de MEV (Tescan Vega3). A técnica de Espectroscopia Raman (Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R) foi utilizada com o intuito de identificar os compostos que constituem a camada modificada. Os espectros Raman foram obtidos utilizando laser de comprimento de onda de 532 nm. Os espectros foram obtidos através da integração de 10 exposições totalizando um tempo de acumulação de 30 s. Os espectros adquiridos foram comparados com o espectro Raman do óxido de titânio (rutilo) e com o espectro do siliceto de titânio, TiSi_2 . O espectro para o rutilo foi obtido do banco de dados RUFF utilizando o espectro identificado como ID R060493, disponível em <http://rruff.info/>. O espectro para o siliceto de titânio foi obtido da literatura (LIM *et al.*, 1998)

As propriedades mecânicas da camada modificada presente sobre o Ti ligado após a aplicação do processo de adesão anódica foram avaliadas utilizando a técnica da indentação instrumentada, com intuito de medir a dureza e o módulo de elasticidade. Testes de riscamento foram utilizados para avaliar qualitativamente a adesão da camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a adesão anódica e a separação mecânica do biovidro de sobre o metal. A avaliação das

modificações da resistência mecânica das superfícies foi realizada observando os perfis de riscamento associado a imagens de MEV, comparando o aspecto dos riscos. Para medidas de dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o equipamento para indentação instrumentada Nano Indenter XP (MTS Instruments) com ponta de diamante do tipo Berkovich. As indentações foram realizadas utilizando ciclos de carregamentos/descarregamento, com cargas variando de 0,19 até 400 mN. O tempo utilizado para o carregamento e descarregamento de cada ciclo foi de 10 s. Em cada carregamento a carga máxima foi mantida por 15 s e depois aliviada para 90% do seu valor final. Para obter uma boa estatística dos dados coletados, para cada amostra foram realizadas em média, 12 indentações. O espaçamento entre as indentações foi de 100 μm . A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados utilizando o método de Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 1992). Foi utilizado coeficiente de Poisson $\nu = 0,3$ para o Ti e de $\nu = 0,27$ para os biovidros.

Para os testes de riscamento também foi utilizado o equipamento para indentação instrumentada Nano Indenter XP (MTS Instruments) com ponta de diamante do tipo Berkovich. O deslocamento do penetrador foi feito na direção de uma de suas arestas. A velocidade de produção dos riscos foi igual para todos os testes (10 $\mu\text{m/s}$), bem como o comprimento (600 μm). O perfil da superfície foi controlado antes, durante e após a realização dos riscos, com uma carga de 50 μN . Os riscos foram produzidos com carga crescente de 0 a 400 mN.

3.2.2 Bioatividade – Camada Modificada

Resultados preliminares do teste de bioatividade indicaram que a camada modificada obtida sobre a superfície do Ti ligado após a aplicação da adesão anódica poderia apresentar uma resposta bioativa positiva. Em vista disso, amostras produzidas através da aplicação da adesão anódica com tempo de tratamento fixo em 9 h (condição de controle 1) e com carga total transferida fixa de 0,45 C (condição de controle 2) e posteriormente separadas mecanicamente foram imersas em SBF por períodos de 14, 21 e 30 dias para investigar a hipótese de que a camada modificada apresenta uma resposta bioativa positiva.

A bioatividade da camada modificada foi avaliada utilizando a solução SBF, além de tubos de falcon e estufa incubadora. A solução SBF foi preparada dissolvendo os reagentes listados na tabela 5 em água destilada a 37 °C e mantendo o pH em 7,40 com tris ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$) e HCl (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Cada amostra foi colocada em um tubo de falcon contendo 50 mL de solução SBF e então colocada em uma estufa incubadora a 37 °C. A temperatura e o

volume de solução utilizados no teste de bioatividade foram estabelecidos conforme a metodologia descrita por Kokubo e Takadama (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Após os testes de bioatividade a apatita formada sobre as amostras foi identificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Tescan Vega 3) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS – Oxford Instruments). A técnica de EDS foi utilizada para obter a quantidade relativa de cálcio e fósforo para determinar a razão entre Ca e P presentes na camada de apatita. A técnica de Espectroscopia Raman (Microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R) foi utilizada para a identificação da apatita formada sobre a superfície das amostras após a imersão em SBF. Os espectros Raman foram obtidos utilizando laser de comprimento de onda de 532 nm. Os espectros foram obtidos através da integração de 10 exposições totalizando um tempo de acumulação de 30 s. Os espectros adquiridos foram comparados com o espectro Raman da hidroxiapatita mineral obtido do banco de dados RUFF utilizando o espectro identificado como ID R060180, disponível em <http://rruff.info/>.

4 RESULTADOS

4.1 ADESÃO ANÓDICA

4.1.1 Resistência da Adesão

A figura 11 mostra duas amostras representativas após a aplicação bem-sucedida do processo de adesão anódica utilizando os biovidros (a) 52S4.6 e (b) 45S5 a 300 °C e 600-500 V e amostras de Ti ligado de diâmetro de 6 mm. A figura 11(c) mostra um esquema de como as imagens foram adquiridas. Biovidro e Ti ligado foram posicionados um sobre o outro. O foco da imagem foi estabelecido através do biovidro e sobre a superfície do Ti ligado. Resultados semelhantes ao mostrado na figura 11 foram obtidos para as demais condições experimentais empregadas. A adesão ocorreu por quase toda a área de contato entre o Ti ligado e o biovidro, com exceção da região mais próxima ao perímetro do Ti ligado. A coloração castanha em (a) e (b) pode ser atribuída aos produtos de reações que ocorrem na interface vidro-metal durante a adesão anódica. Esta é uma característica frequentemente observada quando esta técnica é empregada com outros tipos de vidros e metais, por exemplo Kovar/Pyrex (WALLIS, 1970). A obtenção da adesão em temperaturas tão baixas quanto 250 °C está em concordância com o reportado para a aplicação da adesão anódica para Ti puro e vidro N-BK7 (KHANDAN *et al.*, 2014).

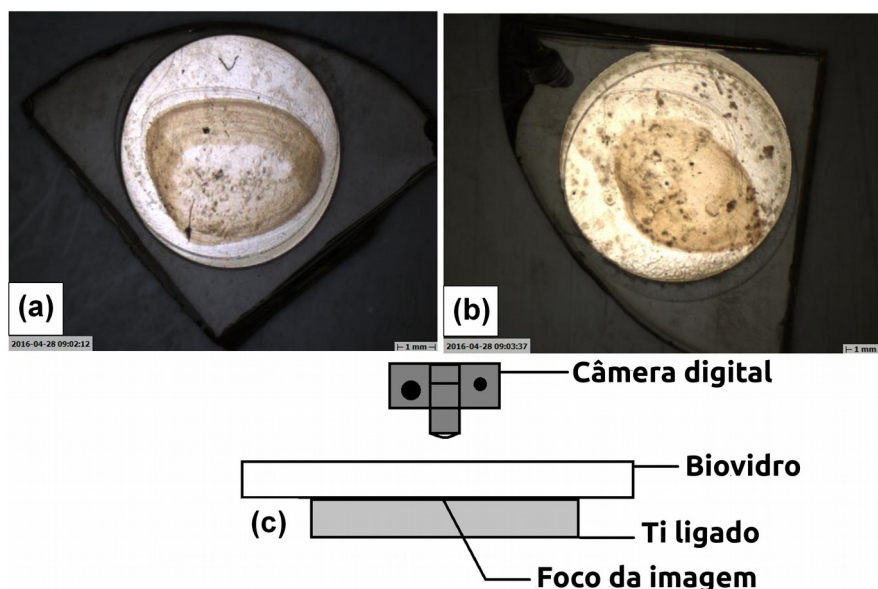


Figura 11: Fotografias digitais de duas amostras representativas após a aplicação do processo de adesão anódica utilizando os biovidros (a) 52S4.6 e (b) 45S5 a 300 °C e 600-500 V. (c) Esquema de como as imagens foram adquiridas

A tabela 6 mostra os valores de resistência da adesão obtidos do ensaio de cisalhamento para as amostras produzidas utilizando a condição de controle (2). A figura 12 apresenta os dados da tabela 6 em gráficos de barras. A análise de variância multivariável mostrou que as temperaturas ($p = 0,978$) e os tipos de biovidro utilizados ($p = 0,997$) não produzem um efeito com significância estatística sobre os dados coletados. No entanto, a variação do potencial apresentou um valor de p de 0,068. Valores de p entre 0,05 e 0,1 são associados a efeitos marginalmente significativos estatisticamente. Além disso, não foram observadas interações entre os fatores estudados ($p > 0,05$). Contudo, devido a magnitude dos desvios padrão apresentados na tabela 6 é provável que os resultados da análise de variância multivariável estejam relacionados com a dispersão dos valores de resistência da adesão e não com a variação dos parâmetros empregados. Além disso, foi utilizada a área dos eletrodos para a obtenção da tensão nominal empregada como medida da resistência da adesão. Como pode ser visto da figura 11, a área de adesão efetiva pode variar de uma amostra para outra. Assim, esta simplificação no método de obtenção da resistência da adesão também pode contribuir para a dispersão nos resultados.

Tabela 6: Resistência da adesão obtida do ensaio de cisalhamento para amostras produzidas com a condição de controle (2)

Biovidro 52S4.6			Biovidro 45S5		
Resistência da adesão em MPa: Média (desvio padrão)			Resistência da adesão em MPa: Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V		600-500 V	500-400 V
300 °C	0,84 (0,08)	0,35 (0,04)	300 °C	0,65 (0,06)	0,8 (0,3)
250 °C	0,8 (0,3)	0,6 (0,2)	250 °C	0,9 (0,5)	0,31 (0,06)

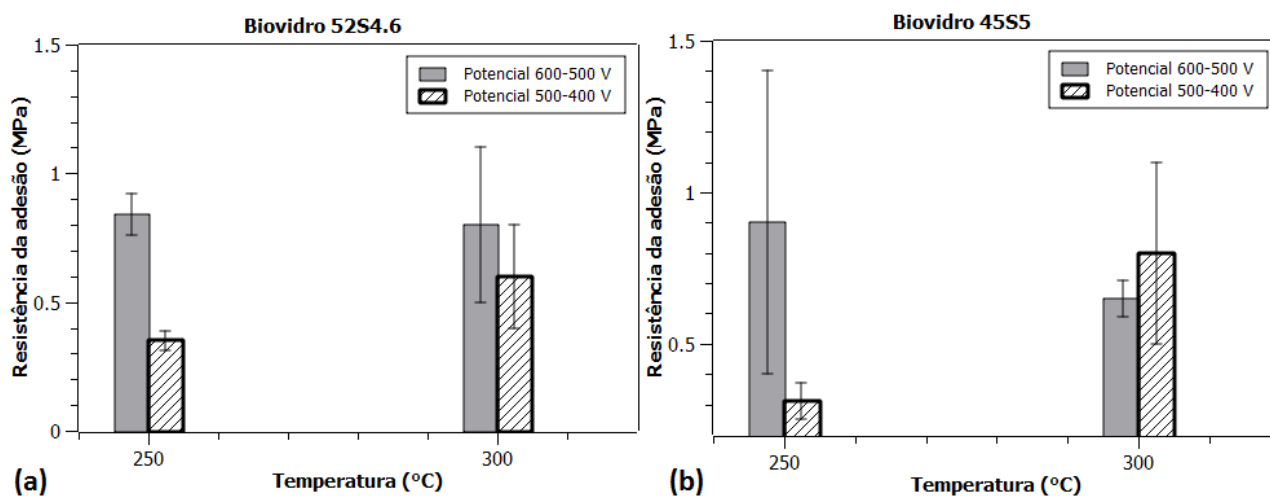


Figura 12: Resistência da adesão obtida do ensaio de cisalhamento para amostras produzidas com a condição de controle (2). (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.

A literatura desenvolvida no âmbito da adesão entre vidro Pyrex e Si tem demonstrado que a rugosidade e as imperfeições da superfície dos materiais empregados na adesão anódica são fatores determinantes para a obtenção da adesão (ANTHONY, 1983; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; VAN HELVOORT *et al.*, 2004). Rugosidades quadráticas médias (Rq) de 0,02 μm são consideradas adequadas para a adesão anódica enquanto que, valores de até 0,05 μm (Rq) podem ser tolerados (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; VAN HELVOORT *et al.*, 2004). Em vista disso, os valores de rugosidade obtidos após a preparação das superfícies foram avaliados, uma vez que estes podem estar associados à dispersão nos valores de resistência da adesão. Durante a medição da rugosidade foi observado que as superfícies polidas das amostras de Ti ligado não estavam completamente planas. Os mesmos dados utilizados para o cálculo dos valores de rugosidade (Rq) foram empregados para obtenção do valor do raio de curvatura das superfícies das amostras de Ti ligado. Um raio de curvatura variando entre 34 e 111 mm foi obtido. A tabela 7 mostra os valores de raio de curvatura e rugosidade (Rq) para a superfície das amostras de Ti ligado utilizados nos ensaios de cisalhamento.

Tabela 7: Raio de curvatura e rugosidade (Rq) para a superfície das amostras de Ti ligado utilizados nos ensaios de cisalhamento

Biovidro 52S4.6				Biovidro 45S5			
Raio de curvatura em m Rq em μm : Média (desvio padrão)				Raio de curvatura em mm Rq em μm : Média (desvio padrão)			
600-500 V		500-400 V		600-500 V		500-400 V	
300 °C	0,10 (0,02) 0,050 (0,001)	0,07 (0,01) 0,08 (0,01)		300 °C	0,083 (0,004) 0,06 (0,01)	0,07 (0,05) 0,06 (0,01)	
250 °C	0,07 (0,04) 0,07 (0,02)	0,06 (0,03) 0,050 (0,003)		250 °C	0,07 (0,02) 0,07 (0,02)	0,034 (0,002) 0,07 (0,01)	

De acordo com Anthony (ANTHONY, 1983) um dos principais requisitos para que uma boa adesão seja obtida entre vidro e metal é que estes devem ser colocados em contato pleno por forças eletrostáticas durante a aplicação da adesão anódica. Além disso, dois fatores principais trabalham contra a adesão anódica quando superfícies imperfeitas são empregadas: (1) geometricamente é mais difícil obter o contato pleno com superfícies irregulares; (2) as forças eletrostáticas que promovem o contato pleno diminuem rapidamente com o aumento da magnitude e dimensionalidade da rugosidade das superfícies. Para superfícies irregulares o contato pleno pode ser obtido através da deformação elástica e/ou plástica dos materiais envolvidos no processo de adesão anódica.

A figura 13 mostra uma representação esquemática da seção transversal de amostras de Ti ligado e biovidros posicionadas para a aplicação da adesão anódica para o menor raio de curvatura do Ti ligado (pior caso). Uma distância vertical máxima de 0,137 mm (137 µm) precisa ser superada pela deformação do biovidro para que a condição de contato pleno seja alcançada e a adesão seja obtida.

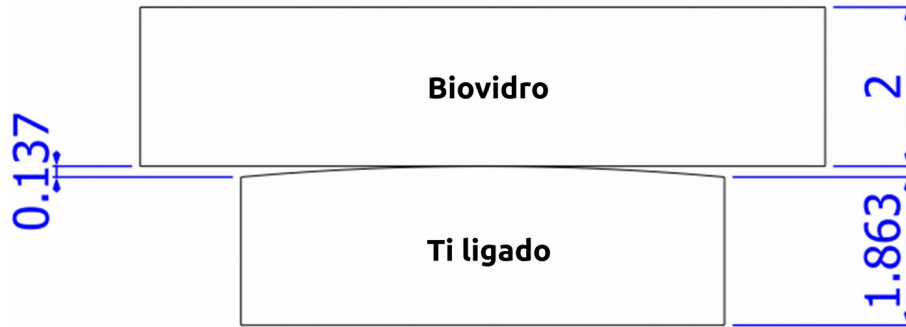


Figura 13: Representação esquemática do Ti ligado e biovidro posicionados para aplicação da adesão anódica. Todas as dimensões mostradas estão em mm.

O menor potencial necessário para produzir a deformação no biovidro pode ser obtido através da seguinte equação (ANTHONY, 1983):

$$V = \sqrt{\frac{H^3 E b^3}{5 \epsilon_0 L^4}}, \quad (11)$$

onde V é o potencial, H é a distância vertical máxima, E é o módulo de elasticidade do biovidro, b é a espessura do biovidro, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e L é o diâmetro da amostra de Ti ligado. Considerando $E = 77,9 \times 10^9$ Pa (LIN; HUANG; SHEN, 2005), $H = 0,137 \times 10^{-3}$ m, $b = 2 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m e $L = 6 \times 10^{-3}$ m é possível obter um valor de $1,67 \times 10^5$ V para o potencial necessário. Evidentemente este valor é muito maior do que o empregado neste trabalho. Assim, a adesão por toda a interface entre Ti ligado e biovidro não foi obtida. Em vista disso, é possível esperar que exista uma correlação entre as imperfeições das superfícies (rugosidade e raio de curvatura) e os valores de resistência da adesão. Para avaliar esta hipótese, um teste de correlação foi realizado utilizando os dados apresentados nas tabelas 6 e 7. Coeficientes de correlação de 0,74 e 0,72 foram obtidos para os biovidros 52S4.6 e 45S5, respectivamente. Assim, a dispersão observada nos dados de resistência da adesão pode ser principalmente atribuída às dispersões das características de acabamento das superfícies das amostras de Ti ligado.

4.1.2 Parâmetros de Processo

A figura 14 mostra as curvas de corrente vs tempo típicas para cada uma das condições de tensão e temperatura utilizadas. A adesão foi realizada entre o Ti ligado e o biovidro 52S4.6. O tempo de tratamento para todos os gráficos da figura 14 foi de 9 h. Os detalhes em cada um dos gráficos apresentam os valores de corrente correspondentes ao período inicial de 0,5 h de tratamento para melhor visualização do efeito do potencial aplicado (onda quadrada) e da formação do pico de corrente. É possível observar que para a temperatura de tratamento de 250 °C o pico de corrente característico é suave e pouco aparente. A utilização de um potencial mais elevado para esta temperatura levou a um pequeno aumento no valor do pico de corrente. As amostras tratadas a temperatura de 300 °C apresentaram pico de corrente mais intenso e evidente do que daqueles obtidos para a temperatura mais baixa. Como citado anteriormente, a intensidade do pico de corrente depende fortemente da temperatura de tratamento, e em um menor grau, do potencial aplicado, da concentração de sódio no vidro, da forma do eletrodo e das condições das superfícies (COZMA; PUERS, 1995; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; MORSY; IKEUCHI; USHIO, 1996).

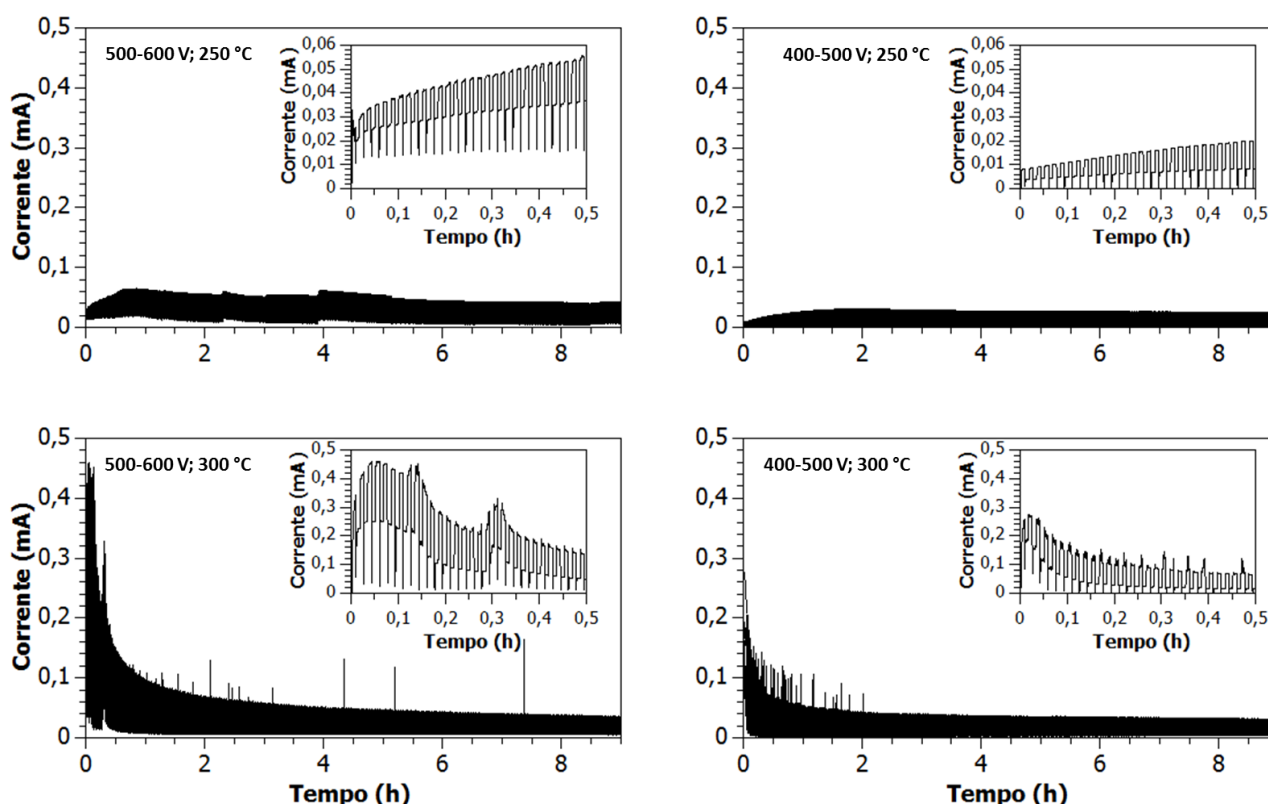


Figura 14: Gráficos típicos de corrente vs tempo para a adesão anódica realizada conforme a condição de controle (1). Detalhes mostram o período inicial 0,5 h de tratamento.

A figura 15 mostra os gráficos de carga vs tempo obtidas pela integração das curvas de corrente vs tempo da figura 14. É possível observar que para amostras tratadas a temperatura de 250 °C a carga cresce quase linearmente com o tempo de tratamento. No caso das amostras tratadas a temperatura de 300 °C, a carga cresce rapidamente no início do tratamento. Em tempos correspondentes àqueles situados após o pico de corrente nos gráficos da figura 14 a carga cresce de maneira mais lenta devido ao estabelecimento da camada de depleção próximo à interface vidro-metal. As diferenças observadas na forma da curva de carga vs tempo para as diferentes temperaturas de tratamento estão ligadas a presença do pico de corrente, e por sua vez, ao estabelecimento do contato pleno entre as superfícies do Ti ligado e do biovidro. Conforme já mencionado na revisão bibliográfica, o pico de corrente surge do fato de que, pelo menos, dois fenômenos que competem entre si contribuem para a forma da curva de corrente vs tempo. Inicialmente, a corrente cresce rapidamente à medida que a área de contato pleno entre as superfícies cresce. Simultaneamente, a corrente de polarização diminui rapidamente à medida que a camada de depleção de sódio é formada (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; LEPIENSKI *et al.*, 1993). O instante de tempo em que os materiais submetidos à adesão atingem o contato pleno está situado após o pico de corrente, sendo o ponto após o pico de corrente dependente da temperatura e do potencial aplicado (MORSY; IKEUCHI; USHIO, 1996). Resultados semelhantes aos mostrados nas figuras 14 e 15 foram obtidos quando as demais condições experimentais foram utilizadas (condição de controle (2) e biovidros 52S4.6/45S5; condição de controle (1) e biovidro 45S5)

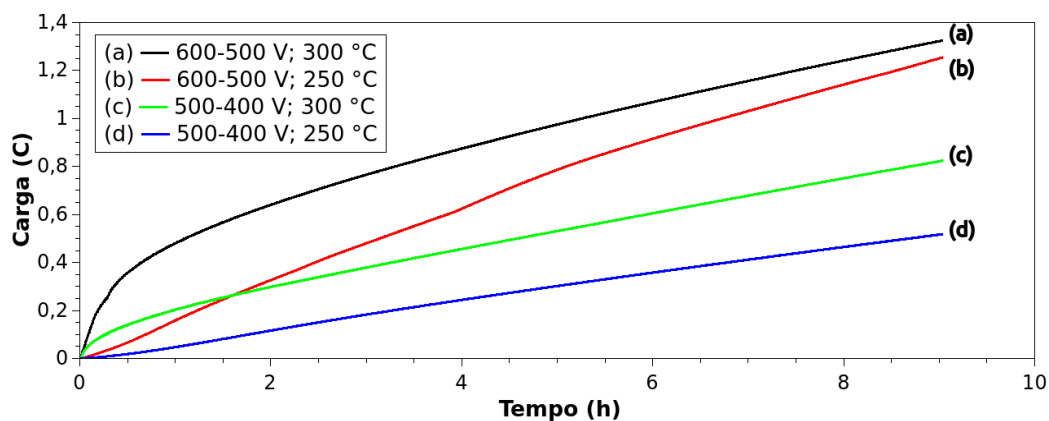


Figura 15: Gráficos de carga vs tempo obtidos pela integração dos gráficos da figura 14.

A tabela 8 mostra os dados de carga total transferida durante a aplicação do processo de adesão anódica utilizando a condição de controle (1). A tabela 9 mostra os dados de tempo de tratamento do processo de adesão anódica utilizando a condição de controle (2). As figuras 16 e 17

apresentam os dados das tabelas 8 e 9 em gráficos de barras. A análise de variância multivariável dos dados das tabelas 8 e 9 indicou que os fatores temperatura, potencial e tipo de biovidro produzem um efeito com significância estatística sobre os dados de carga total transferida e tempo de tratamento ($p < 0,05$). Esta análise também evidenciou que há interação entre os fatores estudados ($p < 0,05$).

Tabela 8: Carga total transferida durante a adesão anódica utilizando condição de controle (1) – tempo de tratamento de 9 h.

Biovidro 52S4.6			Biovidro 45S5		
Carga total transferida em C: Média (desvio padrão)			Carga total transferida em C: Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V		600-500 V	500-400 V
300 °C	1,5 (0,2)	0,85 (0,07)	300 °C	5 (1)	1,8 (0,1)
250 °C	1,16 (0,08)	0,45 (0,06)	250 °C	2,3 (0,8)	1,22 (0,01)

Tabela 9: Tempo de tratamento durante a adesão anódica utilizando condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.

Biovidro 52S4.6			Biovidro 45S5		
Tempo de tratamento em horas: Média (desvio padrão)			Tempo de tratamento em horas: Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V		600-500 V	500-400 V
300 °C	1,3 (0,3)	1,6(0,2)	300 °C	0,62(0,3)	1,17 (0,05)
250 °C	3,3 (0,2)	5,1 (0,2)	250 °C	1,3 (0,3)	1,7 (0,1)

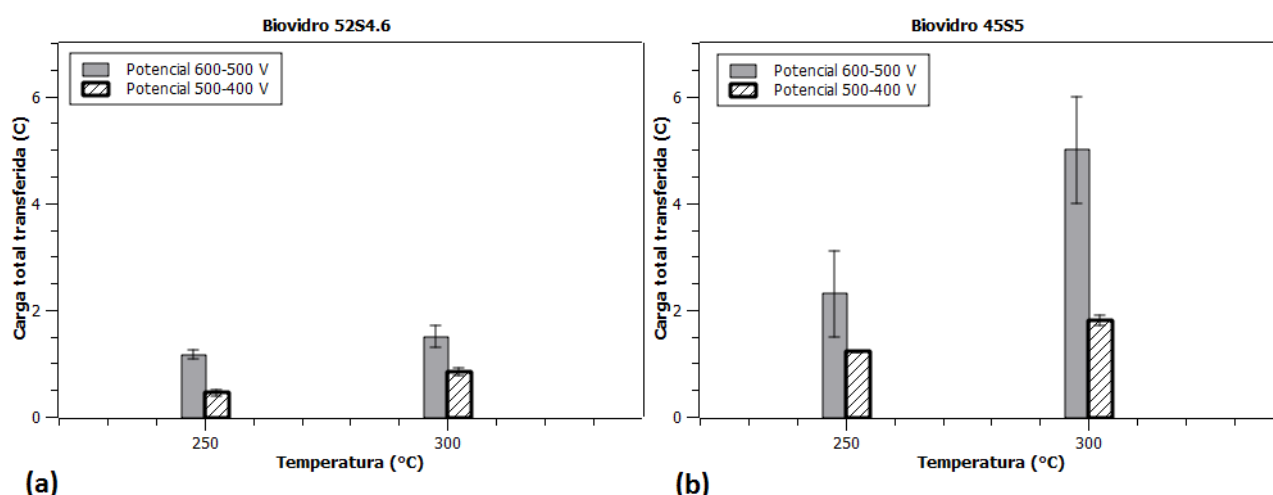


Figura 16: Carga total transferida durante a adesão anódica utilizando condição de controle (1) – tempo de tratamento de 9 h. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.

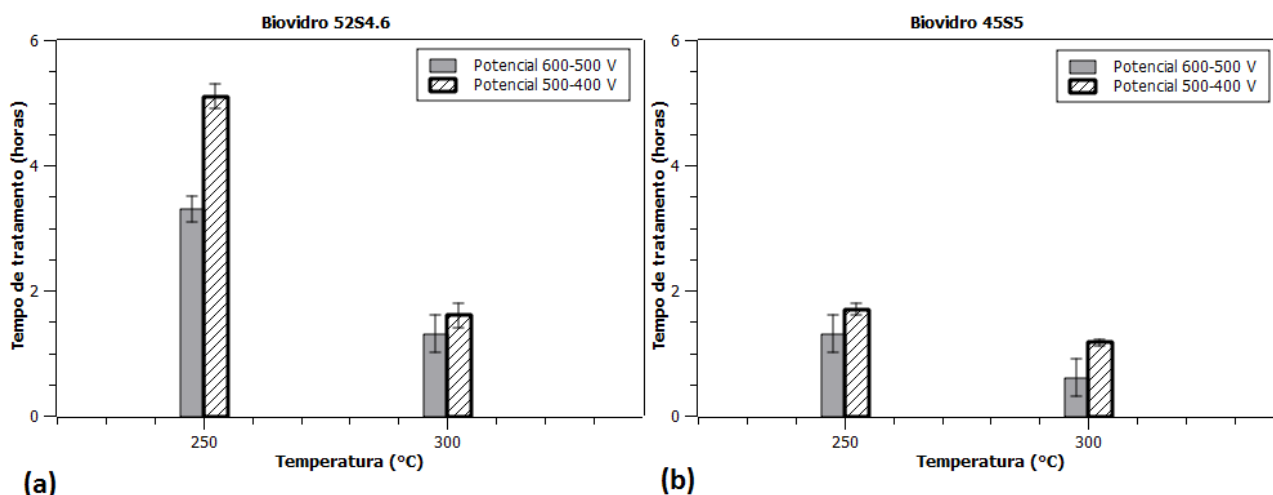


Figura 17: Tempo de tratamento durante a adesão anódica utilizando condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.

Os resultados obtidos da análise apresentada acima podem ser melhor entendidos através das relações entre os fatores estudados. Inúmeros modelos têm sido propostos com o intuito de caracterizar as características de corrente e tempo durante a adesão anódica (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Em vista disso, o modelo de Albaugh (ALBAUGH, 1991) descrito anteriormente pode ser utilizado. A partir das equações (3) e (5) é possível verificar que a carga total transferida e o tempo de tratamento utilizados na adesão anódica são dependentes da temperatura e do potencial aplicados. Claramente é esperado que quanto maior o potencial aplicado (na ausência da ruptura dielétrica do vidro), menor será o tempo necessário para que determinada carga seja transferida. A magnitude do potencial aplicado determinará o gradiente de potencial elétrico responsável por mover as espécies carregadas na região de interface entre vidro e o anodo. De mesmo modo, quanto maior a temperatura (inferior a temperatura de transição vítrea), menor será o tempo necessário para que determinada carga seja transferida devido a relação de Arrhenius existente para a condutividade dos vidros. Como pode ser visto dos dados das tabelas 8 e 9, os valores de carga total transferida e tempo de tratamento estão de acordo apresentado acima.

A análise de variância multivariável também indicou que o tipo de biovidro empregado produz um efeito com significância estatística sobre os dados de carga total transferida e tempo de tratamento. Os biovidros utilizados apresentam diferentes quantidades de constituintes alcalinos. O biovidro 45S5 possui uma concentração de 24,5 % em peso de Na_2O e CaO , respectivamente. Por outro lado, o biovidro 52S4.6 possui uma concentração de 21 % em peso de Na_2O e CaO , respectivamente. Além disso, o biovidro com maior quantidade de constituintes alcalinos (45S5) apresentou os maiores valores de carga total transferida para os experimentos realizados na

condição de controle (1) e os menores valores para o tempo de tratamento quando a condição de controle (2) foi utilizada. Estes resultados podem ser atribuídos a resistividade do vidro que é inversamente proporcional a concentração de constituintes alcalinos (ALBAUGH; RASMUSSEN, 1992). Assim, o biovidro 45S5 deve apresentar um maior valor de condutividade σ para um dado valor de temperatura em comparação com o biovidro 52S4.6. Isto pode ser verificado utilizando o modelo de Albaugh (ALBAUGH, 1991) para obter os valores de σ_0 e de E_a a partir dos dados de corrente máxima e da equação (8).

Os valores determinados experimentalmente para a corrente máxima I_{max} para um dado potencial V, obtidos para diferentes temperaturas T de aplicação da adesão anódica, quando a notação $\ln I_{max} = f(1/T)$ é empregada devem formar uma linha reta de inclinação $-E_a/k$ e coeficiente linear $\ln (VA\sigma_0/L)$. Uma regressão linear pode ser utilizada para a obtenção dos coeficientes, e em consequência os valores de σ_0 e de E_a . Uma vez de posse destes valores é possível aplicar a relação de Arrhenius para a condutividade para obter este valor a uma dada temperatura.

A tabela 10 mostra os valores de corrente máxima obtida para os experimentos realizados conforme a condição de controle (2). Experimentos adicionais utilizando temperaturas de 225 °C e 275 °C foram realizados para obter uma melhor regressão linear a partir do gráfico linearizado de $\ln I_{max}$ vs $(1/T)$ mostrado da figura 18. A tabela 11 mostra os valores de σ_0 , E_a e σ para as temperaturas utilizadas na adesão anódica. Claramente estes resultados estão em concordância com o apresentado em relação a quantidade de constituintes alcalinos uma vez que o biovidro 45S5 apresentou maiores valores de σ em relação ao biovidro 52S4.6 para as temperaturas utilizadas.

Tabela 10: Corrente máxima obtida durante a aplicação da adesão anódica conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.

Biovidro 52S4.6			Biovidro 45S5		
Corrente máxima em mA: Média (desvio padrão)			Corrente máxima em mA: Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V		600-500 V	500-400 V
300 °C	0,3 (0,1)	0,15 (0,01)	300 °C	2,1 (0,2)	1,1 (0,3)
250 °C	0,064 (0,003)	0,050 (0,005)	250 °C	0,22 (0,07)	0,14 (0,01)

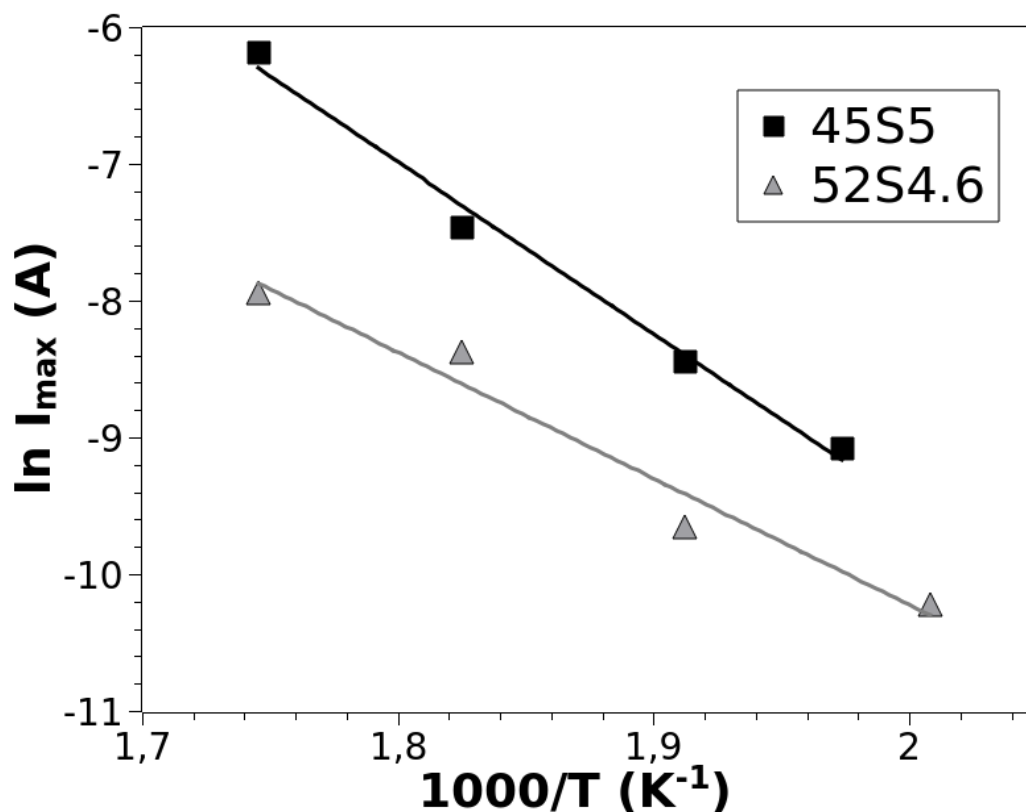


Figura 18: Gráfico linearizado da corrente máxima e temperatura.

Tabela 11: Valores de σ_0 e de E_a para as temperaturas utilizadas

	Biovidro 52S4.6	Biovidro 45S5
E_a (eV)	0,81	1,08
σ_0 (S/m)	$6,66 \times 10^2$	$7,03 \times 10^5$
σ a 250 °C (S/m)	$9,41 \times 10^{-6}$	$2,67 \times 10^{-5}$
σ a 300 °C (S/m)	$4,55 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-4}$

A condução de corrente presente no vidro aquecido durante o processo de adesão anódica pode ser ativada pela temperatura ou pelo campo elétrico devido ao potencial elétrico aplicado. A predominância de um destes mecanismos de ativação pode ser avaliada através da determinação da energia de ativação E_a (DZIUBAN, 2006). De acordo com Dziuban (DZIUBAN, 2006), o transporte de carga durante a adesão anódica é formado pelo movimento de íons de sódio, sendo este processo ativado termicamente e não somente pelo campo elétrico como poderia ser imaginado intuitivamente. Para sustentar esta afirmação foi argumentado que o aumento do potencial aplicado durante a adesão anódica resulta na translação das curvas linearizadas de $\ln I_{max}$ vs $1/T$ utilizada para obter E_a na direção de maiores valores de I_{max} sem alterar sua inclinação. Consequentemente, a

energia de ativação para a migração dos cátions presentes no vidro não é dependente do potencial aplicado.

Obata e colaboradores (OBATA; NAKAMURA; YAMASHITA, 2004) obtiveram valores para a energia de ativação E_a a partir de gráficos linearizados de condutividade σ e o recíproco da temperatura $1/T$ para o biovidro 45S5. Foram reportados dois valores de energia de ativação para a condução no vidro (0,6 e 1,4 eV). O ponto de alternância entre estes dois valores foi reportado como sendo próximo à temperatura de 350 °C. O valor aqui encontrado para a energia de ativação foi de 1,08 eV para o biovidro 45S5, sendo próximo ao centro do intervalo de energias de ativação reportado por (OBATA; NAKAMURA; YAMASHITA, 2004). A diferença entre estes valores pode ser atribuída ao intervalo de temperaturas aqui utilizado (250 – 300 °C), próximo ao ponto de alternância reportado por (OBATA; NAKAMURA; YAMASHITA, 2004).

No contexto da adesão anódica de silício e vidros borossilicatos como Schott 8330 e Pyrex, tem sido reportados valores para a energia de ativação E_a para a migração de Na^+ variando entre 0,80 e 0,95 eV (DZIUBAN, 2006; SCHMIDT *et al.*, 1998). A migração de íons de cálcio e potássio acompanhada da migração de íons de sódio tem sido reportada para vidros alcalinos que apresentam $E_a > 0,80$ eV. Deste modo, considerando a composição dos biovidros aqui utilizados e os valores de E_a obtidos, é possível que íons de cálcio, além dos íons de sódio, migrem durante o processo de adesão anódica dos biovidros 45S5 e 52S4.6 ao Ti ligado.

A avaliação das seções transversais de amostras produzidas com a condição de controle (2) foi realizada utilizando a técnica de MEV-EDS com o objetivo de sustentar os resultados referentes aos valores obtidos para a energia de ativação E_a . A figura 19(a) mostra uma imagem de MEV representativa obtida com elétrons retro espalhados para a seção transversal de uma amostra de biovidro 45S5 e Ti ligado aderidos anodicamente utilizando potencial de 600-500 V e temperatura de 300 °C. É possível identificar os dois materiais devido as diferenças no contraste da imagem. A figura 19(b) mostra o perfil de EDS para a seção transversal mostrada na figura 19(a). É possível identificar a camada de depleção de sódio e cálcio devido a menor quantidade destes elementos próximo a interface vidro-metal em comparação com o volume do biovidro. É possível também observar que há um acúmulo de cálcio próximo ao limite mais interior da camada de depleção, fato também observado em outros processos que envolvem a migração iônica em vidros aquecidos onde há a formação de regiões negativamente carregadas próximas à superfície com a formação da depleção de Ca (LEPIENSKI *et al.*, 1993). Resultados semelhantes foram obtidos para as demais condições experimentais utilizadas com a condição de controle (2).

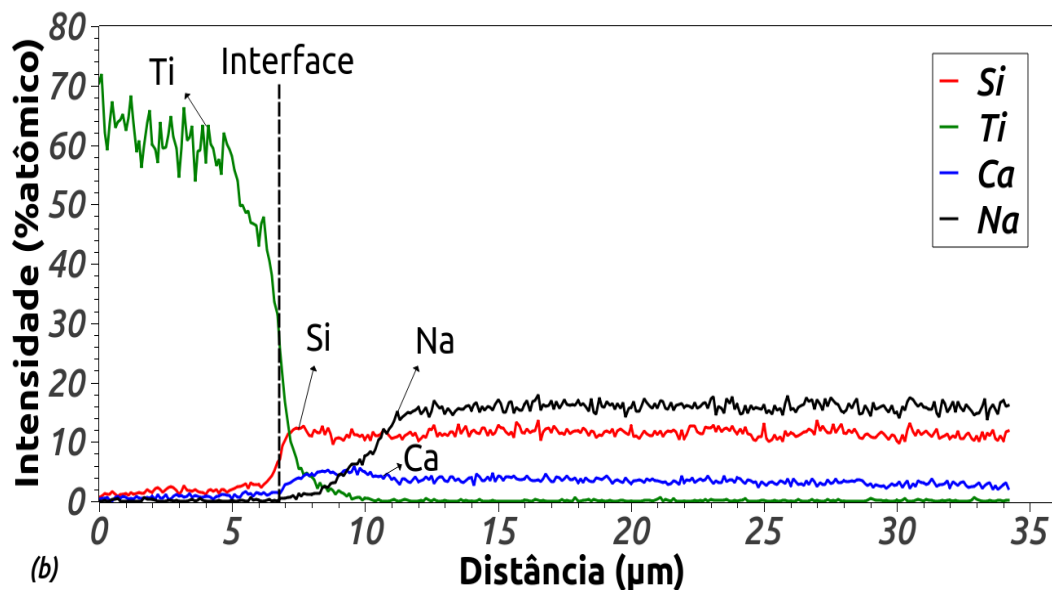
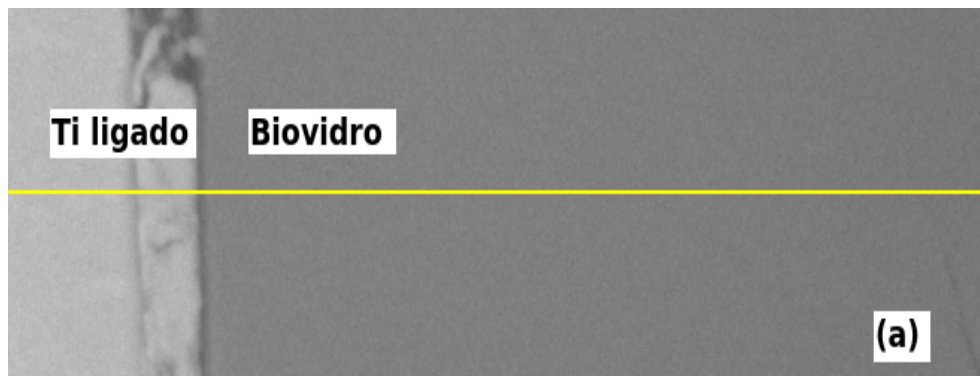


Figura 19: (a) Imagem de MEV representativa da seção transversal para a seção transversal de uma amostra de biovidro 45S5 e Ti ligado aderidos anodicamente a 300 °C e 600-500 V. (b) Perfil de EDS para a seção transversal mostrada em (a).

As análises dos perfis de EDS também mostraram que pequenas quantidades de Ti podem ser observadas no interior da camada de depleção, o que indica a migração do Ti dentro da região modificada do biovidro. O Ti deve estar provavelmente ligado a oxigênios não ligantes previamente formados pela migração Na e Ca a partir da camada de depleção. A presença de uma camada negativamente carregada foi evidenciada pelo trabalho de Lepienski e colaboradores (LEPIENSKI *et al.*, 1993) onde foi medida a distribuição de carga na região próxima a superfície de vidros Ca-Na-Si submetidos à polarização. A distribuição de cargas permanece nestas regiões por longos períodos de tempo após a retirada do campo elétrico se a temperatura diminui até valores do ambiente. A região de cargas negativas devido à depleção de Na e Ca forma uma camada de oxigênios não ligantes que podem se ligar com átomos de Ti do anodo para formar a interface química de Ti-O-Si responsável pela adesão anódica. A grande quantidade de Na e Ca presente nos

biovidros estudados permite obter a adesão anódica com o Ti ligado a temperaturas e potenciais aplicados mais baixos em comparação com outros vidros que possuem maiores teores de Si (BRIAND; WEBER; F. DE ROOIJ, 2004).

A tabela 12 mostra os valores da espessura da camada de depleção de sódio obtidos através dos perfis de EDS das amostras de biovidro 52S4.6 e 45S5 aderidos anodicamente ao Ti ligado utilizando a condição de controle (2). A figura 20 apresenta os dados da tabela 12 em gráficos de barras. Os critérios estabelecidos para a determinação da espessura da camada de depleção a partir dos perfis de EDS estão descritos na seção 3.1.3 dos Materiais e Métodos. A análise de variância multivariável indicou que os fatores temperatura ($p = 0,187$), potencial ($p = 0,297$) e o tipo de biovidro ($p = 0,102$) não produzem um efeito com significância estatística sobre os dados referentes a espessura da camada de depleção de sódio. Além disso, não foram observadas interações entre os fatores estudados ($p > 0,05$). Contudo, devido a magnitude dos desvios padrão apresentados na tabela 12 é provável que os resultados da análise de variância multivariável estejam relacionados com a dispersão dos valores de espessura da camada de depleção de sódio e não com a variação dos parâmetros empregados.

Tabela 12: Espessura da camada de depleção de amostras produzidas conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C.

Biovidro 52S4.6			Biovidro 45S5		
Espessura da camada de depleção de Na em μm : Média (desvio padrão)			Espessura da camada de depleção de Na em μm : Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V		600-500 V	500-400 V
300 °C	6 (3)	9 (5)	300 °C	4 (2)	7 (6)
250 °C	6 (5)	6 (1)	250 °C	5 (1)	3 (1)

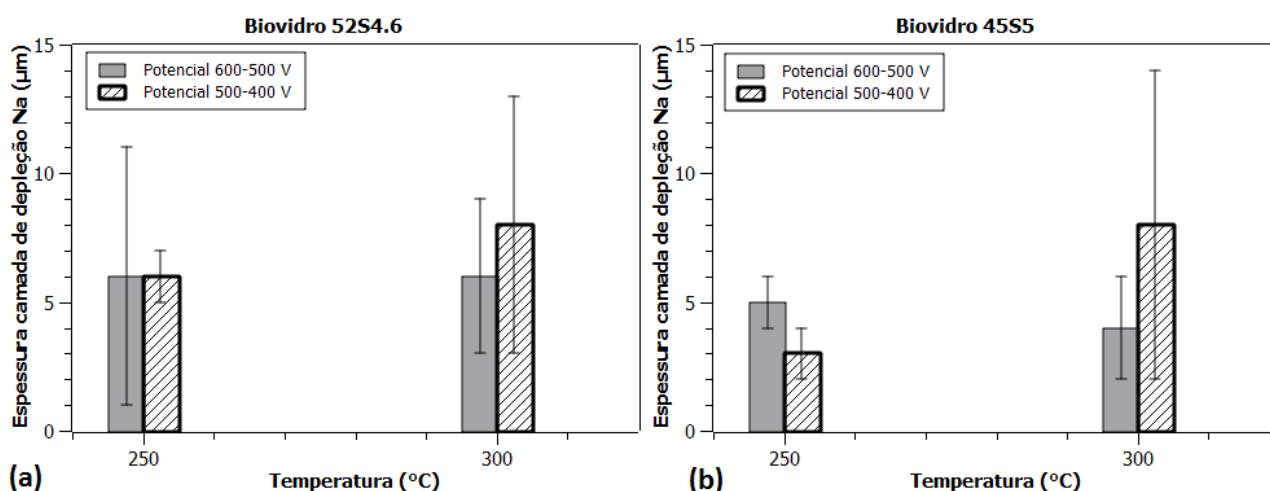


Figura 20: Espessura da camada de depleção de amostras produzidas conforme a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C. (a) Biovidro 52S4.6; (b) Biovidro 45S5.

Como exposto anteriormente, o modelo proposto por Albaugh (ALBAUGH, 1991) estabelece que embora o mecanismo principal de ativação da condução no vidro submetido a adesão anódica seja a temperatura empregada, a espessura da camada de depleção tem um valor limite determinado por propriedades do vidro (ϵ_G e ρ_p) e pelo potencial aplicado. Consequentemente, era esperado que a análise de variância multivariável indicasse que os fatores potencial e o tipo de biovidro produzissem um efeito com significância estatística sobre os dados referentes a espessura da camada de depleção de sódio.

Para a determinação da espessura da camada de depleção de sódio, seções transversais de amostras submetidas a adesão anódica foram avaliadas via EDS. Para cada seção transversal cinco perfis de EDS foram adquiridos, sendo três na região central da interface vidro-metal e dois próximos as bordas. A figura 21 mostra uma representação esquemática da seção transversal de amostras submetidas a adesão anódica. O gráfico de barras sobreposto sobre o esquema da seção transversal indica aproximadamente as regiões em que os perfis de EDS foram adquiridos e a magnitude da espessura da camada de depleção de sódio. Os dados apresentados na figura 21 foram obtidos para uma amostra submetida a adesão anódica utilizando biovidro 52S4.6, temperatura de 300 °C e potencial de 600-500 V. As medições (1) e (5) realizadas próximo as bordas apresentaram os maiores valores para a espessura da camada de depleção de sódio. Além disso, as regiões mais externas do biovidro coincidem com o diâmetro do eletrodo utilizado. Efeitos de borda podem ter contribuído para um campo elétrico mais intenso nestas regiões de modo a produzir uma maior migração de sódio. Assim, a dispersão associada aos valores da espessura da camada de depleção de sódio pode ser atribuída a distribuição do campo elétrico durante a aplicação do processo de adesão anódica.

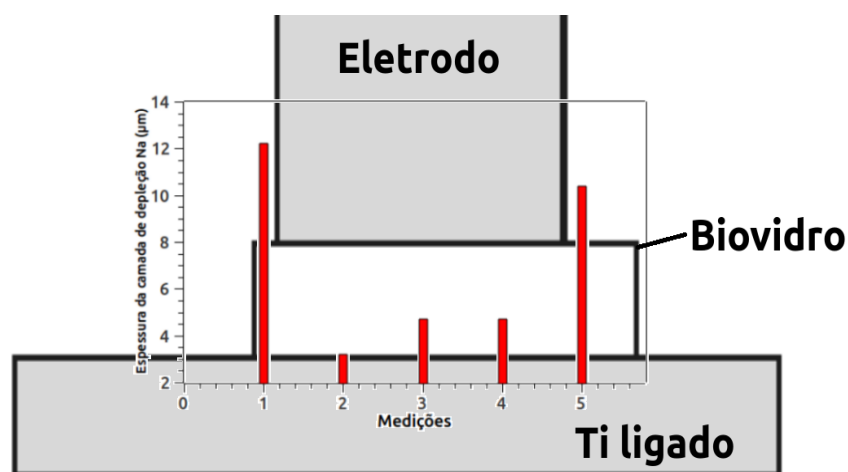


Figura 21: Representação esquemática da seção transversal de amostras submetidas a adesão anódica. O gráfico de barras indica as regiões de medição e os valores típicos de espessura da camada de depleção de Na.

A espessura da camada de depleção de sódio pode ser estimada utilizando a equação (1).

$$d(t) = \frac{1}{A\rho_p e} \int_0^t I(t) dt = \frac{Q(t)}{A\rho_p e} \quad (1)$$

A tabela 13 mostra os valores de espessura da camada de depleção de sódio estimados com base na equação (1). A área da amostra A foi tomada como sendo a área do biovidro. A densidade de íons de sódio ρ_p foi calculada a partir da composição química dos biovidros utilizados. Os valores apresentados na tabela 13 não diferem substancialmente dos valores medidos para a espessura da camada de depleção de sódio (tabela 12), sendo estes da mesma ordem de grandeza.

Tabela 13: Valores de espessura da camada de depleção de Na obtidos utilizando a equação (1)

	Biovidro 52S4.6	Biovidro 45S5
Área (m ²)	5,67x10 ⁻⁵	5,67x10 ⁻⁵
ρ_p (ions/m ³)	1,07x10 ²⁸	1,25x10 ²⁸
d _{Na} (μm)	4,61	3,95

Como forma de ilustrar como a distribuição de campo elétrico pode estar relacionada com o comportamento observado para a camada de depleção de sódio, uma análise de elementos finitos foi empregada. Uma análise em duas dimensões de um modelo eletrostático foi utilizada para cada um dos cortes de seção transversal do conjunto Ti ligado-biovidro-catodo mostrados na figura 22. Uma malha de elementos triangulares foi criada ao redor do conjunto Ti ligado-biovidro-catodo (ar), bem como no interior do biovidro, com o intuito de calcular o campo elétrico nestas regiões. Os valores para a permissividade relativa $\epsilon_{ar} = 1$ e $\epsilon_{BG} = 7$ foram utilizados para o ar e para o biovidro, respectivamente. O potencial eletrostático de 600 V foi empregado entre o catodo e o anodo. Devido à simplicidade do modelo utilizado, esta análise deve ser utilizada apenas de modo qualitativo para visualizar a distribuição do campo elétrico nos instantes de tempo imediatamente subsequentes à aplicação do potencial elétrico no processo de adesão anódica.

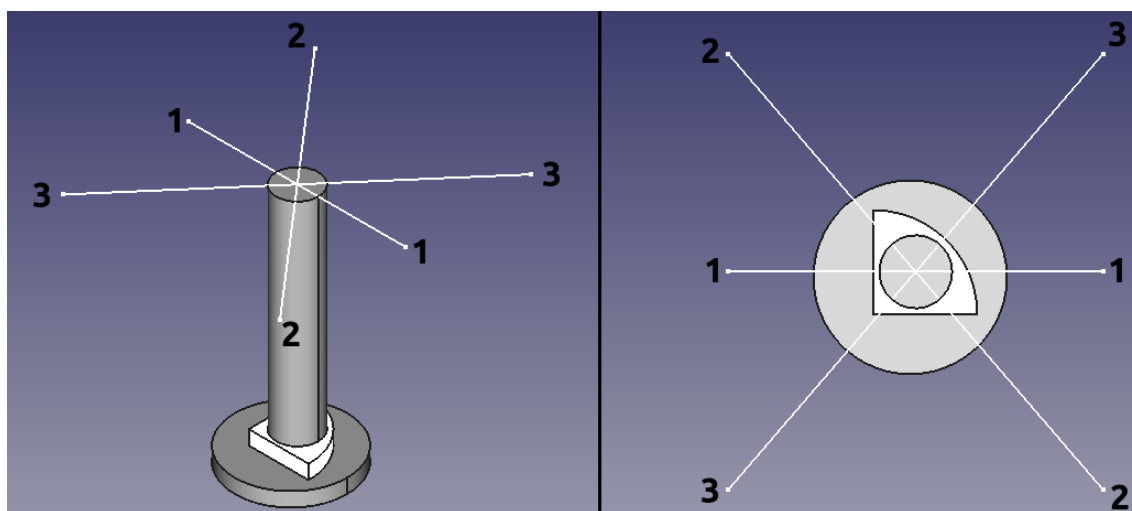


Figura 22: Conjunto Ti ligado-biovidro-catodo mostrando os cortes de seção transversal utilizados na análise de elementos finitos.

A figura 23 mostra a intensidade do campo elétrico calculada para os cortes de seção transversal 1 (a), 2 (b), e 3 (c). É possível observar das imagens da figura 23 que o campo elétrico apresenta os maiores valores de intensidade para a região no interior do biovidro, como pode ser esperado. Conforme a condução de íons de sódio leva a formação da camada de depleção, o campo elétrico torna-se intenso na interface anodo-vidro e torna-se muito pequeno no resto do volume do vidro (SCHÄFER; WEITZEL, 2015). Contudo, os resultados da análise de elementos finitos indica que regiões adjacentes às bordas do biovidro apresentam campo elétrico com intensidade próxima àquela observada no interior do biovidro. Mesmo após o estabelecimento da camada de depleção estes valores relativamente elevados da intensidade do campo elétrico na região das bordas do biovidro podem ser mantidos, o que pode contribuir para que ocorra a migração de sódio e cálcio de modo mais intenso levando a maiores espessuras da camada de depleção. Além disso, a medida que a camada de depleção é formada, o número de portadores de carga diminui próximo ao anodo e a corrente na amostra pode ser devida os íons ainda disponíveis próximo as bordas do biovidro. A entrada de hidrogênio proveniente da atmosfera para o interior do biovidro na região das bordas também pode ser uma causa da maior camada de depleção nesta região (LEPIENSKI *et al.*, 1993). Assim, a corrente é mantida pela entrada de hidrogênio no biovidro resultando em uma maior camada de depleção para o sódio. Como visto anteriormente dos resultados de resistência da adesão, a curvatura da superfície das amostras utilizadas deve ser superada pela deformação do biovidro, fato que pode adicionar tensão mecânica sobre este material, principalmente na região próxima as bordas, o que pode levar a fragilização deste material nesta região, facilitando a entrada de hidrogênio durante a aplicação do processo de adesão anódica.

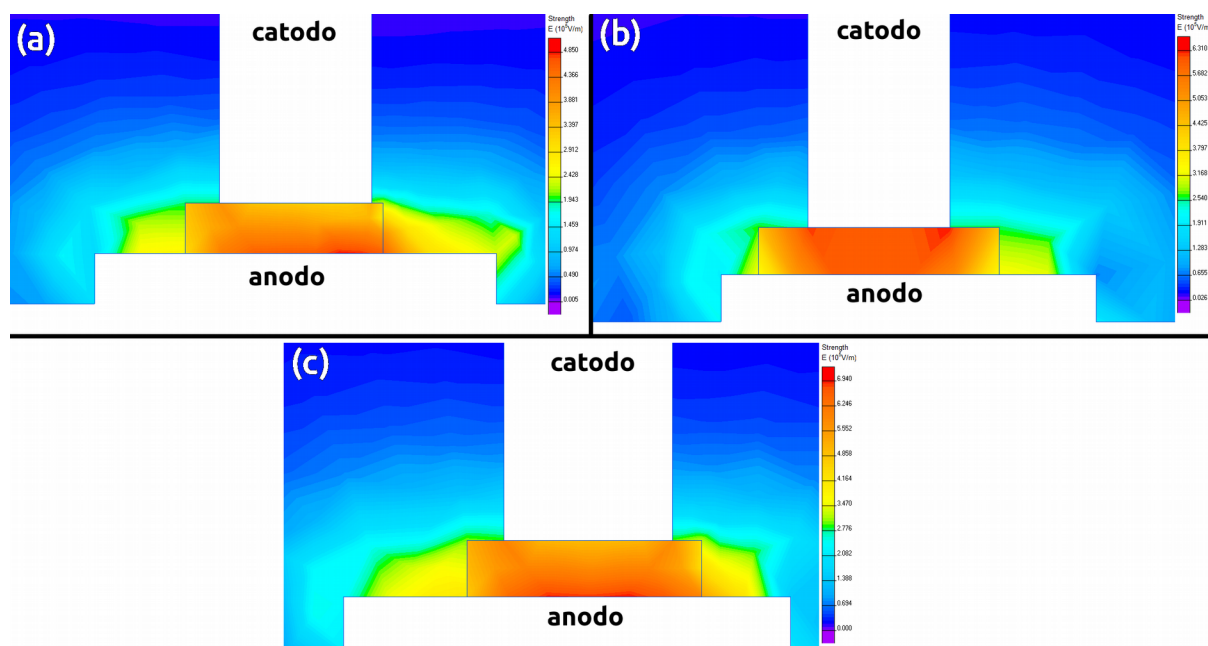


Figura 23: Intensidade do campo elétrico calculada para os cortes de seção transversal 1 (a), 2 (b), e 3 (c).

4.1.3 Bioatividade – Adesão anódica

Os testes de bioatividade apresentados nesta seção tiveram como objetivo investigar as seguintes hipóteses: (1) a utilização da adesão anódica afeta a capacidade dos biovidros empregados de apresentar uma resposta bioativa positiva quando imersos em SBF; (2) a presença do biovidro aderido a superfície do Ti ligado induz uma resposta bioativa positiva sobre o Ti ligado. Em vista disso, quatro tipos de amostras foram imersas em SBF: (a) Ti ligado apenas polido (b) biovidro apenas polido; (c) Ti ligado e biovidro polidos imersos juntos em SBF sem a aplicação de nenhum tratamento; (d) Ti ligado e biovidro submetidos à adesão anódica. As amostras (a) e (b) foram empregadas com o intuito de avaliar separadamente a resposta bioativa de cada um dos materiais em estudo. A amostra (c) foi utilizada para avaliar se apenas a presença do biovidro próximo ao Ti ligado induz uma resposta bioativa sobre o metal. Por fim, as amostras submetidas à adesão anódica com tempo fixo de tratamento de 9 h (condição de controle 1). Para este teste o tempo de imersão em SBF foi estabelecido como sendo de 72 h. O biovidro utilizado foi o 52S4.6.

Amostras de Ti ligado que passaram apenas pelos processos de polimento e limpeza não mostraram uma resposta bioativa quando imersos em SBF. O titânio e suas ligas são materiais apenas biocompatíveis, não apresentando bioatividade. Deste modo, era esperado que nenhuma

resposta bioativa positiva fosse obtida neste caso. Quanto ao biovidro apenas polido, este apresentou a formação de uma camada de apatita em sua superfície como esperado após a imersão em SBF por 72 h. A razão entre a quantidade relativa de Ca e P (porcentagem atômico) obtida para esta amostra via EDS foi de $\text{Ca/P} = 1,48 \pm 0,02$. A hidroxiapatita estequiométrica possui razão Ca/P de 1,67, contudo a substituição de grupos $(\text{PO}_4)\text{OH}$ por grupos $(\text{CO}_3)\text{OH}$ que geralmente ocorre quando apatita é formada sobre a superfície de biovidros imersos em SBF produz uma alteração na razão Ca/P (HENCH, LARRY L; ANDERSSON, 1993). Apatitas não estequiométricas podem apresentar razões Ca/P variando de 2,0 a 1,3 (STANCIU *et al.*, 2007). A figura 24 mostra a morfologia típica da camada de apatita formada sobre a amostra de biovidro 52S4.6 apenas polido.

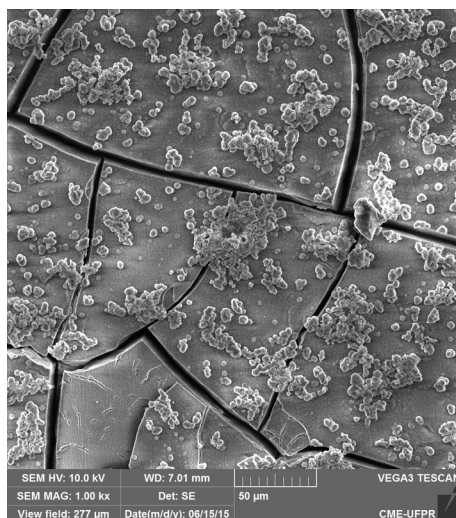


Figura 24: Imagem de MEV típica da camada de apatita não estequiométrica obtida sobre o biovidro 52S4.6 de controle imerso em SBF por 72 h.

A figura 25 mostra o espectro Raman para o biovidro apenas polido após a imersão em SBF e para a hidroxiapatita mineral (RUFF data base ID R060180). De modo geral, é possível observar que os espectros apresentados na figura 25 apresentam pequenas diferenças. A substituição de grupos $(\text{PO}_4)\text{OH}$ por grupos $(\text{CO}_3)\text{OH}$ pode ser identificada como a causa destas diferenças. O aumento da quantidade de carbonato na hidroxiapatita afeta principalmente a região de 900 a 1100 cm^{-1} do espectro Raman, através da intensificação do pico a 1076 cm^{-1} , devido à sobreposição com o pico a 1086 cm^{-1} devido ao carbonato, e a atenuação dos picos a 1030 e 1047 cm^{-1} devido à substituição do fosfato. A menor definição dos picos entre 580 e 608 cm^{-1} também está relacionada com a substituição de fosfato por carbonato na hidroxiapatita (AWONUSI; MORRIS; TECKLENBURG, 2007). Deste modo, o fosfato de cálcio presente sobre o biovidro após o SBF foi identificado como sendo a hidroxiapatita carbonatada (HCA).

A figura 26 mostra imagem de MEV (a) e o espectro Raman (b) para o Ti ligado após ser

imerso em SBF com um biovidro 52S4.6 sem que nenhum tratamento fosse empregado. A imagem foi obtida sobre a região correspondente ao local onde o biovidro esteve em contato com o Ti ligado. A figura 26(a) mostra a bem conhecida morfologia da apatita obtida in vitro utilizando SBF. A razão Ca/P da camada de apatita ($\text{Ca/P} = 1,39$) foi obtida utilizando a técnica de EDS. O espectro Raman da figura 26(b) foi utilizado para identificar a apatita formada in vitro como sendo HCA. Quando o Ti ligado e o biovidro são imersos juntos em SBF, mesmo que não estejam aderidos, ocorre a indução de uma resposta bioativa sobre a superfície do Ti ligado devido à presença do biovidro.

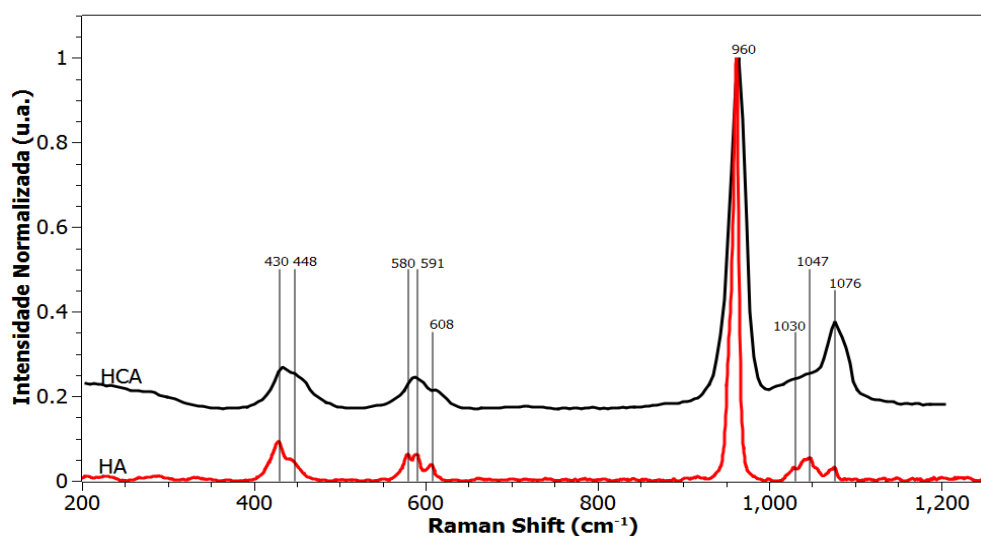


Figura 25: Espectros Raman para biovidro 52S4.6 apenas polido após imersão em SBF(HCA) e para a hidroxiapatita mineral (HA)

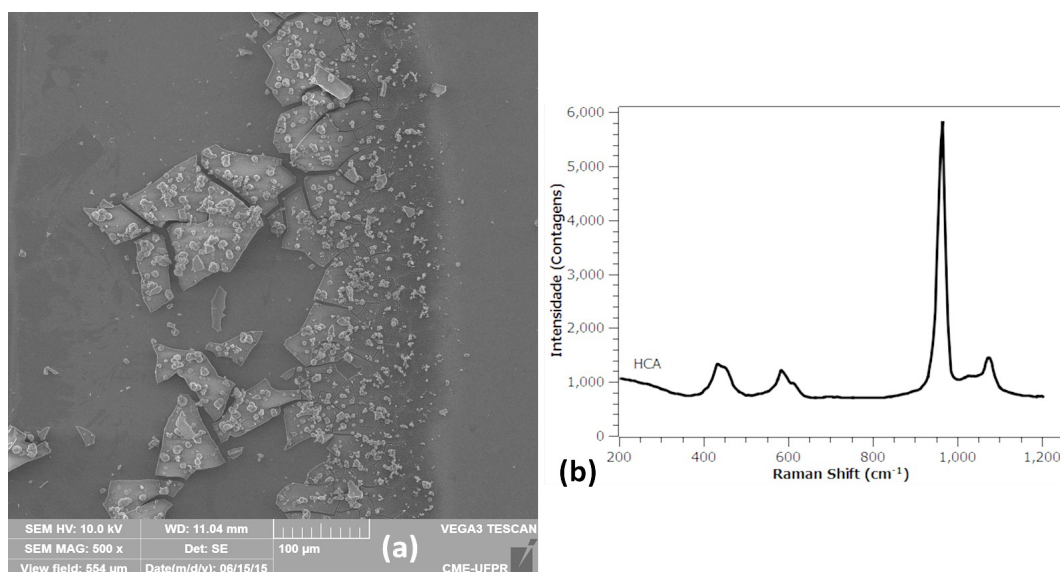


Figura 26:

Imagem de MEV (a) e o espectro Raman (b) para o Ti ligado após ser imersos em SBF juntamente com um biovidro 52S4.6 sem que nenhum tratamento fosse empregado.

A figura 27 mostra imagens de MEV típicas para as amostras de biovidro 52S4.6 aderidas anodicamente ao Ti ligado, conforme condição de controle (1), e então submetidos a teste de bioatividade *in vitro* com SBF. Todas as amostras de biovidro preparadas nestas condições apresentaram apatita recobrindo todo a sua superfície após a imersão em SBF. A inspeção das regiões trincadas na superfície das amostras de biovidro da figura 27 relevou a presença de camadas sobrepostas de apatita sobre a superfície do biovidro.

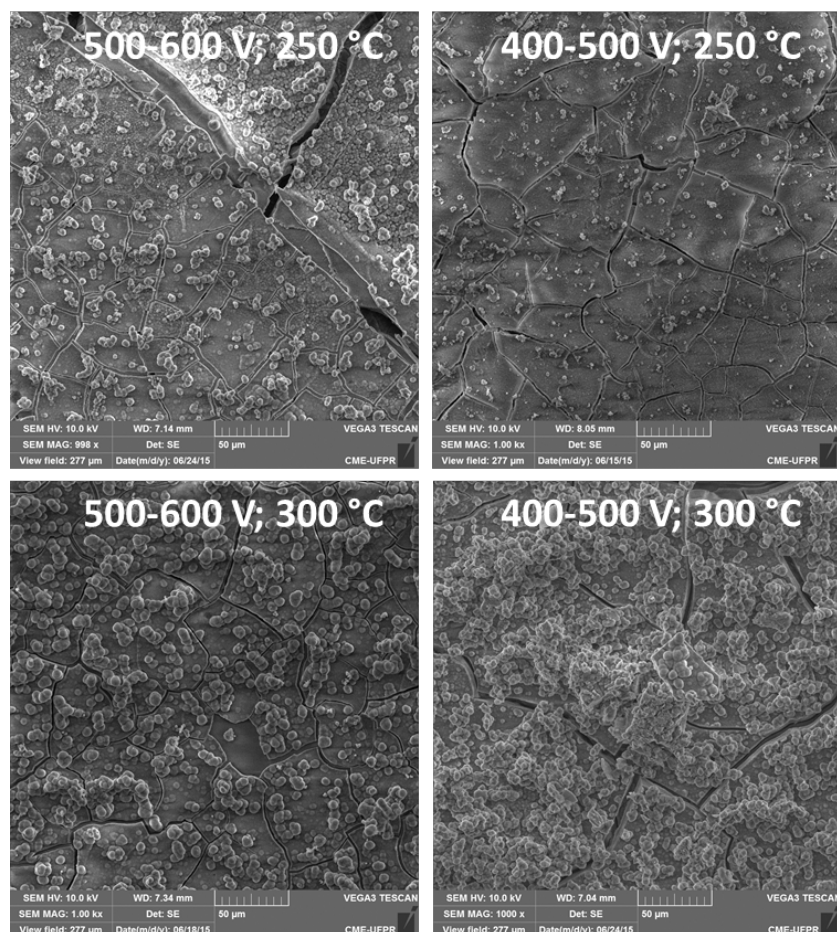


Figura 27: Imagens de MEV típicas para amostras de biovidro 52S4.6 anodicamente aderidas ao Ti ligado e imersas em SBF por 72 h.

A tabela 14 mostra os valores da razão Ca/P obtidos via EDS para as amostras de biovidro 52S4.6 submetidas a adesão anódica. Os valores apresentados são referentes a média e desvio padrão para a razão Ca/P das três réplicas realizadas para cada condição. Estes dados foram utilizados em uma análise de variância multivariável. A análise de variância multivariável mostrou que a temperatura e potencial não produzem um efeito com significância estatística sobre os dados coletados ($p > 0,05$). Além disso, não foram observadas interações entre os fatores estudados

($p > 0,05$). Os valores da razão Ca/P da tabela 14 concordam com o valor de $1,48 \pm 0,02$ obtido para a razão Ca/P para o biovidro 52S4.6 de controle imerso em SBF pelo mesmo período de tempo. Estes resultados sugerem que o processo de adesão anódica não afeta a bioatividade *in vitro* do biovidro 52S4.6, independentemente dos parâmetros de processo utilizados durante a adesão.

Tabela 14: Razão Ca/P para biovidro 52S4.6 anodicamente aderido ao Ti ligado e imersos em SBF por 72 h. Valores entre parênteses são referentes ao desvio padrão.

Biovidro 52S4.6		
Razão Ca/P: Média (desvio padrão)		
	600-500 V	500-400 V
300 °C	1,54 (0,01)	1,5 (0,1)
250 °C	1,5 (0,1)	1,6 (0,2)

A figura 28 mostra as imagens de MEV representativas após os testes *in vitro* com SBF com o conjunto de amostras onde o biovidro 52S4.6 foi aderido ao Ti ligado através do processo de adesão anódica utilizando potencial de 600-500 V, temperatura de 300 °C e tempo de tratamento de 9 h. A figura 28(a) mostra uma imagem com baixa magnificação (17x) para esta amostra. É possível observar que toda a superfície do biovidro, bem como a superfície do Ti ligado próximo às bordas do biovidro, foi coberta com uma camada de apatita. Além disso, após a imersão em SBF, Ti ligado e biovidro permaneceram aderidos, indicando que uma boa selagem entre vidro e metal foi obtida. A região sobre a superfície do Ti ligado recoberta com apatita apresentou uma extensão máxima de aproximadamente 400 μm (região em destaque na figura 28(a)). As figuras 28(b) a (e) mostram a camada de apatita sobre a superfície do Ti ligado formada próximo a borda do biovidro em aumentos variando de 120 a 6000x. A formação de apatita neste local concorda com o observado para as amostras de Ti ligado e biovidro sem tratamento imersos juntos em SBF, bem como com os resultados reportados por Soares e colaboradores (SOARES *et al.*, 2012) sobre a capacidade de indução de uma resposta bioativa devido à presença do biovidro. Deste modo, estes resultados sugerem que, mesmo após a utilização da técnica da adesão anódica, o biovidro aderido induz uma reposta bioativa positiva sobre Ti ligado. A habilidade de formação de uma camada de apatita quando imerso em SBF está diretamente relacionada com a bioatividade *in vivo* (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; ZADPOOR, 2014). Um implante fabricado em Ti ligado com biovidro aderido a sua superfície pode ter apatita formada sobre sua superfície, o que pode levar a uma ligação entre tecido vivo e biovidro, bem como ao substrato metálico.

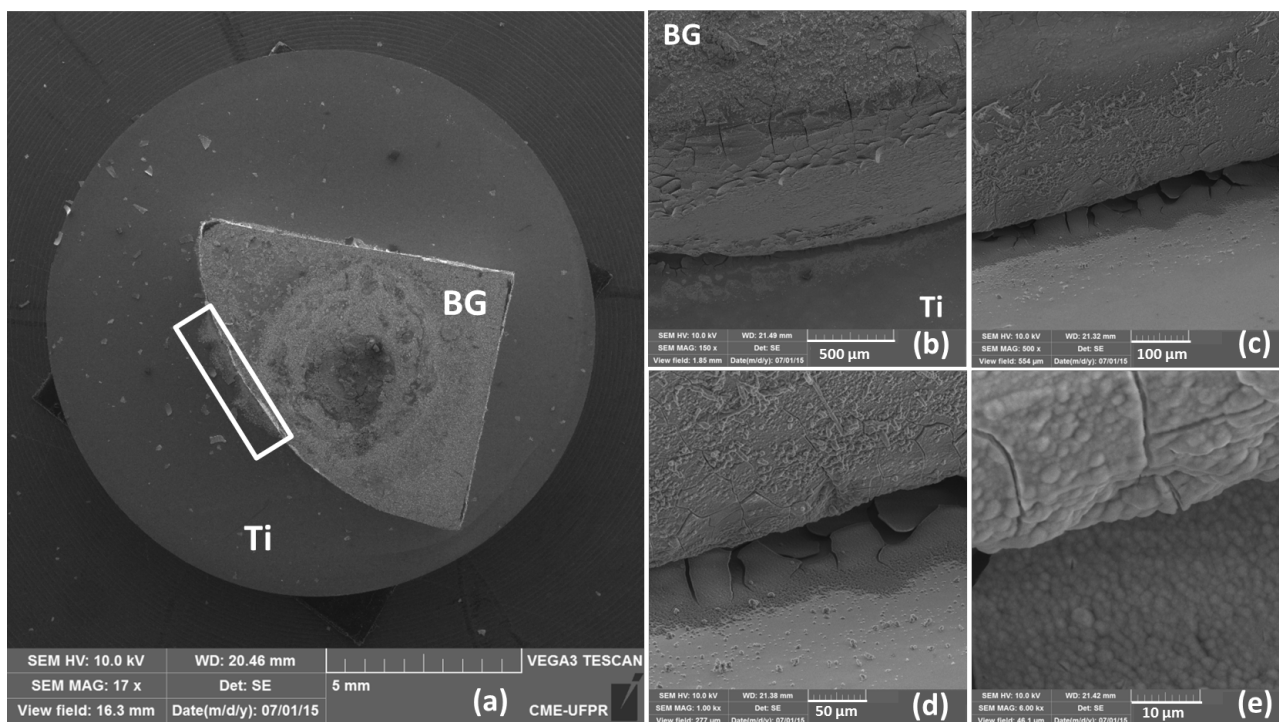


Figura 28: Imagens de MEV para o Ti ligado aderido ao biovidro 52S4.6 (BG) e submetidos a teste de bioatividade. (a) Imagem de baixa magnificação (17x). (b) a (e) Vista da porção em destaque em (a).

De modo a demonstrar a estabilidade de adesão obtida entre os biovidros empregados e o Ti ligado, amostras submetidas a adesão anódica foram imersas em SBF pelo período de 30 dias sem que houvesse sido aplicada a separação mecânica. A figura 29 mostra imagens de MEV (a) e (b), bem como o espectro Raman (c) para uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V após a imersão em SBF. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados na preparação desta amostra. A figura 29(a) mostra uma imagem com baixa magnificação (17x) para esta amostra. É possível observar que toda a superfície do biovidro, bem como a superfície do Ti ligado próximo às bordas do biovidro, foi coberta com uma camada de apatita. Além disso, Ti ligado e biovidro permaneceram aderidos mesmo após serem imersos pelo maior período de tempo geralmente empregado em testes de bioatividade in vitro que utilizam SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Este resultado indica que uma boa selagem entre vidro e metal foi obtida e que esta pode ser mantida em um ambiente que simula o meio corpóreo. A figura 29(b) mostra um detalhe da região de interface entre biovidro e Ti ligado que foi recoberta por apatita. Através do espectro Raman da figura 29(c) foi possível identificar a camada de apatita formada como sendo a hidroxiapatita carbonatada (HCA)

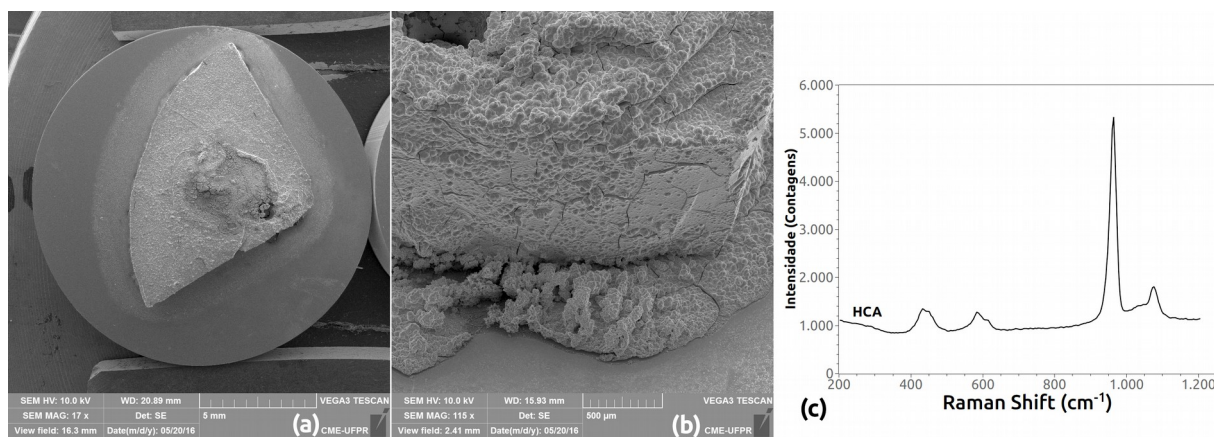


Figura 29: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro Raman (c) para uma amostra representativa submetida a adesão anódica. Biovidro e Ti ligado permaneceram aderidos durante o teste de bioatividade *in vitro*.

4.2 CAMADA MODIFICADA

4.2.1 Caracterização da Camada Modificada

Após a separação mecânica como a empregada no ensaio de cisalhamento, foi possível observar que a região de coloração castanha, mostrada anteriormente na figura 11, permaneceu visível sobre a superfície do Ti ligado. Este fato foi constatado para todas as condições experimentais empregadas neste trabalho. Em vista disso, amostras produzidas com a condição de controle (1) e biovidro 52S4.6 foram empregadas na caracterização da camada modificada obtida sobre a superfície do Ti ligado após a aplicação da adesão anódica.

A figura 30 mostra uma composição de 28 imagens de microscopia óptica obtidas da superfície de uma amostra de Ti ligado submetida ao processo de adesão anódica com uma amostra de biovidro 52S4.6 (600-500 V, 300 °C e tempo de tratamento de 9 h) e posteriormente separada mecanicamente do vidro. A composição das imagens foi necessária para a visualização de toda a área em que biovidro e Ti ligado estiveram em contato. Esta região pode ser identificada pela forma característica de quarto de círculo (geometria do biovidro) presente sobre o Ti ligado. É possível observar que, nesta região específica, o titânio ligado sofreu modificações em sua superfície. É possível identificar também a presença de diversas partículas de biovidro que permaneceram aderidas ao Ti ligado.

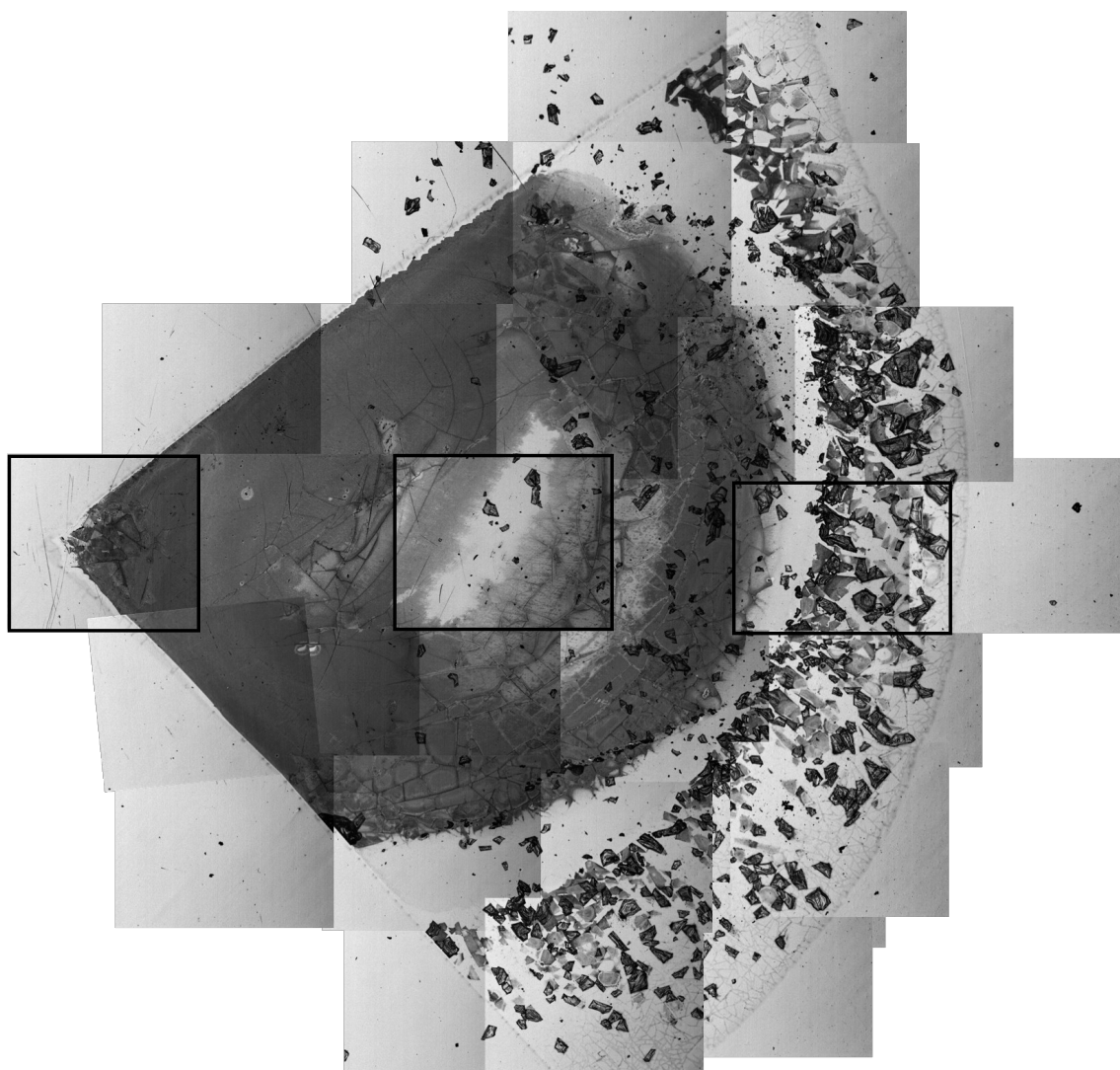


Figura 30: Imagens de microscopia óptica da camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente remoção do biovidro

A figura 31 mostra as regiões em destaque na figura 30. A figura 31(a) mostra a região de fronteira entre área modificada e a área não modificada. É possível observar que uma camada está presente na região modificada. A figura 31(b) mostra a região mais central da área modificada. É possível observar que há a presença uma camada mais fina do que aquela presente nas regiões de borda como a apresentada na figura 31(a). A figura 31(c) mostra a região oposta a mostrada na figura 31(a) e que corresponde a borda de geometria circular do biovidro. Nesta região é possível observar a presença de diversas partículas de biovidro ainda aderidas ao Ti ligado. Também é possível observar que a modificação sobre o Ti ligado, se presente, deve ser muito fina, ao ponto de quase não poder ser vista. Como visto anteriormente dos resultados de resistência da adesão, a curvatura da superfície das amostras utilizadas deve ser superada pela deformação do biovidro, fato que pode adicionar tensão mecânica sobre este material, principalmente na região próxima as

bordas, o que pode levar a fragilização deste material nesta região. A presença de fragmentos de biovidro aderidos a superfície do Ti ligado pode ser devida as tensões relacionadas com a deformação do biovidro e a diferença entre coeficientes de expansão térmica dos materiais empregados. Além disso, foi evidenciado que regiões próximas a borda dos biovidros apresentam maior espessura da camada de depleção de sódio. A diminuição da tenacidade à fratura e outras modificações nas propriedades mecânicas devida à migração dos íons de sódio e o estabelecimento da camada de depleção também podem estar relacionados com a fratura do biovidro (HURD; CARETTA; GERBERICH, 1995; ODO; NOGUEIRA; LEPIENSKI, 1999).

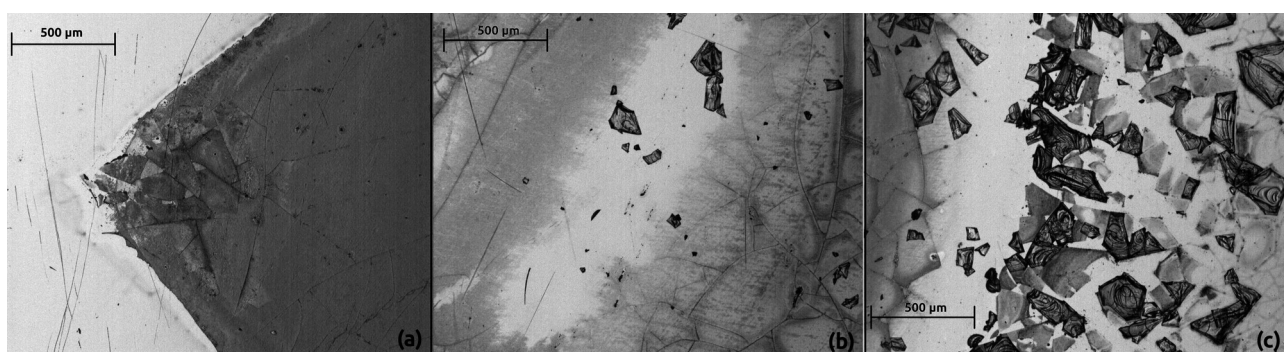


Figura 31: Imagens de microscopia óptica das regiões em destaque na figura 30

A figura 32 mostra imagens de microscopia óptica da amostra de Ti ligado submetida ao processo de adesão anódica (600-500 V, 300 °C e tempo de tratamento de 9 h) e então separada mecanicamente da amostra de biovidro 52S4.6. Imagens obtidas em campo claro (figura 32(a)) e em campo escuro (figura 32(b)) foram obtidas para evidenciar a presença do biovidro residual que permanece aderido mesmo após a remoção mecânica ser aplicada. É possível verificar nas figuras 32(a) e (b) três regiões distintas da esquerda para a direita: (1) área previamente aderida onde uma camada superficial modificada é visível (cinza claro); (2) região com pedaços fraturados de biovidro ainda aderidos ao Ti ligado; (3) região onde a adesão entre Ti ligado e biovidro não foi obtida. A presença de uma região não aderida geralmente é atribuída a bolhas de ar presas na interface entre vidro e metal durante a aplicação do processo de adesão anódica, a qual impede que as superfícies alcancem o estado de contato pleno, o que leva a formação de uma descontinuidade na adesão (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Atenção tem sido dada a este problema em vários estudos, especialmente com Si e Pyrex, e vários métodos para melhorar a qualidade da adesão e diminuição da ocorrência de bolhas de ar tem sido propostos (HUANG; YANG, 2002; LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000; WU *et al.*, 2013; YANG; WU; CHANG, 2014). É

também possível observar da figura 32 que o biovidro residual foi fraturado em diversos tamanhos. Isto pode ser atribuído à tensão residual que surge devido à diferença entre coeficiente de expansão térmica do Ti ligado e do biovidro. A diminuição da tenacidade à fratura e outras modificações nas propriedades mecânicas devido à migração dos íons de sódio e o estabelecimento da camada de depleção também podem estar relacionados com a fratura do biovidro (HURD; CARETTA; GERBERICH, 1995; ODO; NOGUEIRA; LEPIENSKI, 1999).

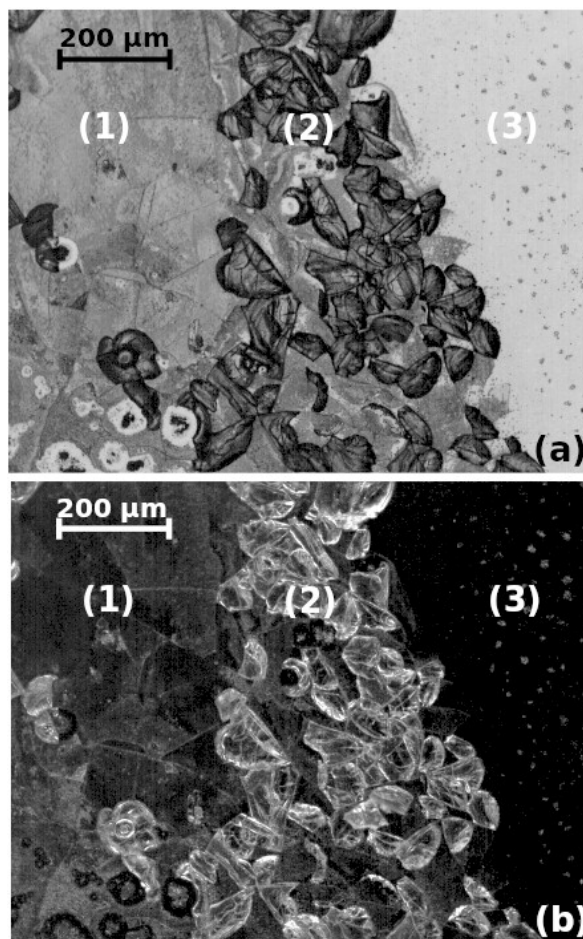


Figura 32: Imagens de microscopia óptica para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e mecanicamente separado do biovidro. (a) Imagem obtida com campo claro; (b) Imagem obtida com campo escuro. (1) Camada superficial modificada. (2) Biovidro residual (3) Região onde adesão não foi obtida.

Com base no exposto acima, é possível que a interação entre o biovidro e o Ti ligado durante o processo de adesão anódica leve a formação de uma camada modificada sobre Ti ligado. A presença desta camada pode ser importante para o entendimento dos resultados obtidos em relação ao processo de adesão anódica. Em vista disso, foi realizada a caracterização desta camada em relação a sua composição química, propriedades mecânicas, adesão e bioatividade.

A composição química da camada foi investigada utilizando a técnica de MEV-EDS. A figura 33 mostra imagem de MEV e mapeamento químico obtido via EDS para a mesma amostra

mostrada nas figuras 30 e 31. É possível observar a presença de uma camada modificada sobre a superfície do Ti ligado onde o biovidro esteve ligado ao metal, bem como partículas de biovidro residual que permaneceram aderidas ao substrato. As figuras 33 (b) a (e) mostram mapeamento químico obtido via EDS para esta amostra de Ti ligado. Nestas imagens os elementos Ti (b), Si (c), Ca (d) e P (e) presentes na amostra estão evidenciados nas cores, laranja, amarela, verde e azul, respectivamente. Na figura 33 (b) (mapa referente ao Ti) é possível distinguir diferença tênue da cor laranja que marca a presença de Ti na região modificada. É possível observar também pontos escuros, correspondentes aos locais onde partículas de biovidro permaneceram aderidas. Na figura 33 (c) (mapa referente ao Si) é possível distinguir mais facilmente a região modificada sobre a superfície do Ti ligado em comparação com as figuras 33 (d) e (e), indicando que esta camada possui maior quantidade de Si do que de Ca e P. Além disso, o Si está uniformemente distribuído pela camada modificada. Uma maior quantidade de Si pode ser vista nos locais onde há partículas de biovidro aderidas à superfície do Ti ligado (regiões escuras na figura 33 (b) e regiões mais claras nas figuras 33 (c) e (d)). Na figura 33 (d) (mapa referente ao Ca) é possível observar a presença de Ca nos locais onde há partículas de biovidro aderidas à superfície do Ti ligado. Na figura 33 (e) (mapa referente ao P) é possível observar uma tênue intensificação da cor azul na região onde há a camada modificada na superfície do Ti ligado.

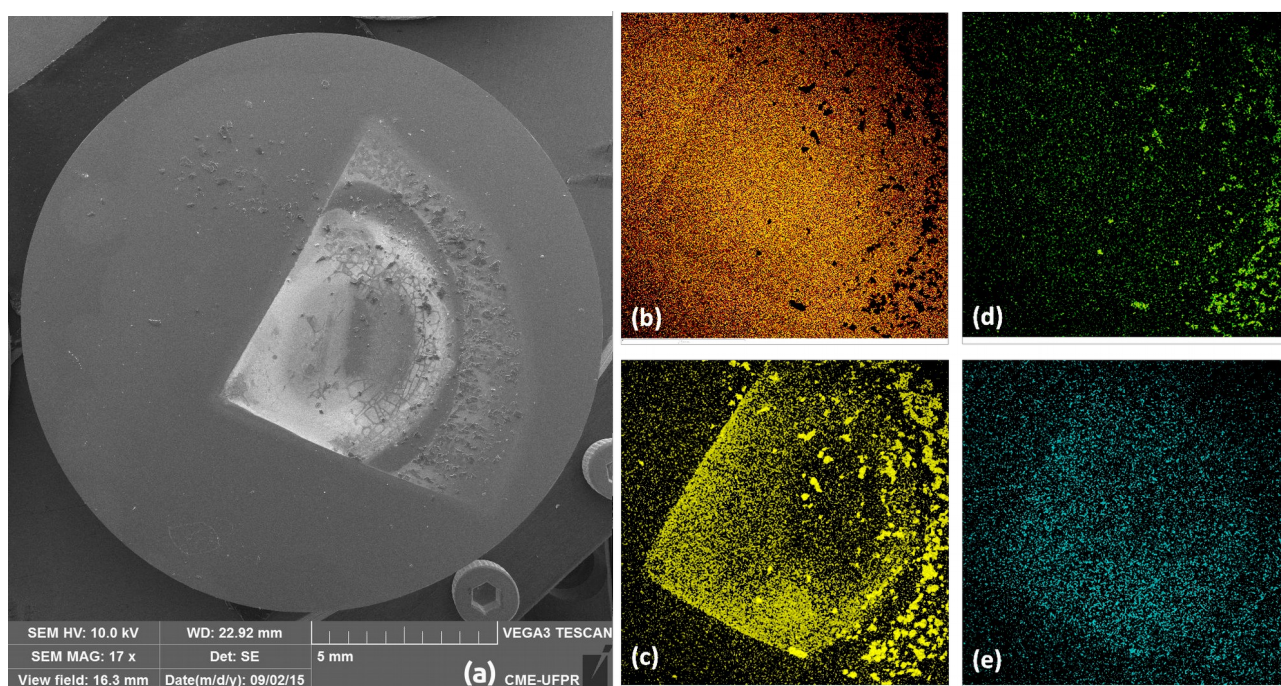


Figura 33: Imagens de MEV para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e separada mecanicamente do biovidro 52S4.6. (a) Vista geral da amostra em baixa magnificação (17x). Mapeamento químico obtido por EDS (b) Ti (c) Si (d) Ca (e) P.

A partir dos mapeamentos químicos apresentados na figura 33 é importante observar que o elemento sódio não foi identificado na camada modificada. Isto se deve a formação da camada de depleção de sódio na região do biovidro que estava em contato com o anodo. Sendo assim, devido a formação da camada de depleção, não há sódio disponível próximo ao anodo para contribuir com a formação da camada modificada. O mesmo argumento pode ser empregado para explicar a presença do cálcio apenas em partículas de biovidro remanescente sobre a superfície do Ti ligado, uma vez que também é formada uma camada de depleção de cálcio próximo ao anodo durante a aplicação da adesão anódica. No entanto, como visto dos resultados relacionados com a camada de depleção, o cálcio tende a se acumular no limite mais interior da camada de depleção de sódio, o que pode explicar sua ausência na camada modificada.

A figura 34 mostra o espectro Raman para a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente separação mecânica. Não foi possível observar a presença de nenhum pico no espectro obtido para a camada modificada. Em vista disso, medições utilizando uma maior intensidade do laser foram realizadas na tentativa de obtenção dos picos necessários para a identificação da camada modificada

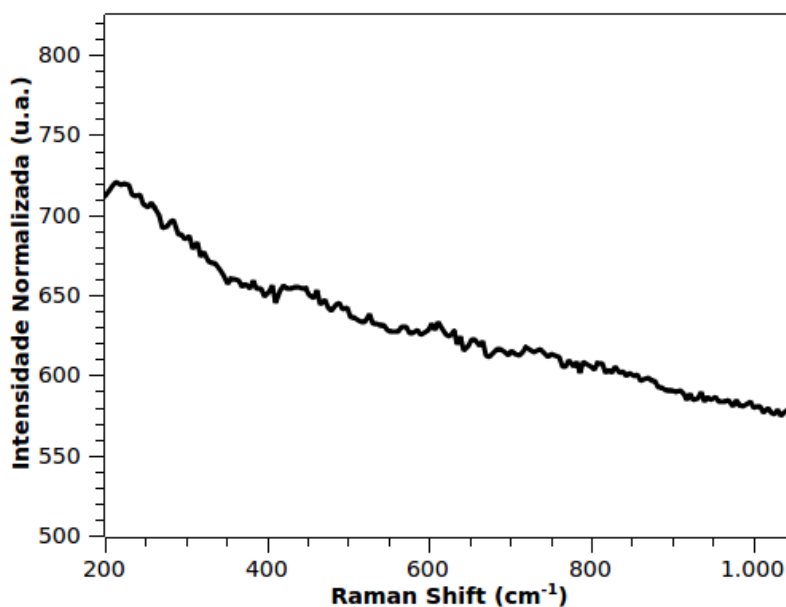


Figura 34: Espectro Raman para a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente separação mecânica

A figura 35 mostra o espectro Raman para o rutilo (a), bem como o espectro Raman para a amostra da figura 28 obtido pela utilização de grandes intensidades do laser incidente (b). O espectro referente ao rutilo foi obtido da base de dados RUFF (ID R060493). Após a exposição da camada modificada a uma maior intensidade do laser utilizado foi possível observar que houve alteração na morfologia da camada modificada, bem como a presença dos picos mostrados na figura 35. Deste modo, é possível que a interação do laser com a camada modificada possa ter levado a cristalização dos constituintes já presentes na camada modificada ou a reações que poderiam levar a outros compostos. Sendo assim, é possível que a camada modificada seja formada por óxido de titânio e algum composto de Ti, Si e P. Os picos referentes ao TiSi_2 foram adicionados a figura 35 a partir dos dados do trabalho de Lim e colaboradores (LIM *et al.*, 1998). É possível que a região entre $186 - 300 \text{ cm}^{-1}$ no espectro da camada modificada seja referente a superposição dos picos do TiSi_2 e o pico do rutilo. Assim, é possível que a camada modificada seja formada por uma mistura de óxido de titânio (rutilo) e TiSi_2 .

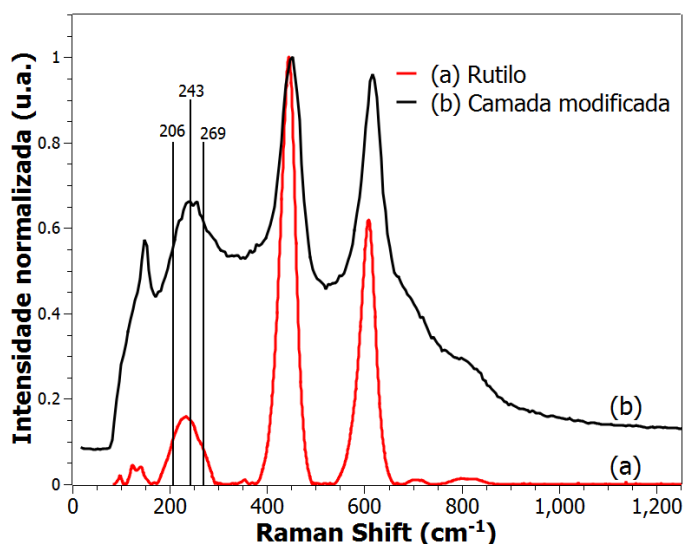


Figura 35: Espectros Raman para (a) camada modificada; (b) Rutilo (RUFF data base ID R060493)

Após a utilização da espectroscopia Raman foi empregada a técnica de difração de raios-X em ângulo rasante na tentativa de identificar a presença de silicetos de titânio na camada modificada. O ângulo de incidência de 3° foi utilizado. As varreduras foram empregadas de 10 a 80° . A figura 36 mostra um difratograma de raios-X em ângulo rasante para amostra das figuras 34 e 35. Apenas a região de 50 a 80° é mostrada nesta figura por ser a região onde foram obtidos os únicos picos de difração que não puderam ser associados ao titânio. Como pode ser visto na figura 36, apenas os picos de difração do titânio puderam ser identificados. Dois pequenos picos de difração estão presentes em 2θ igual a $57,55^\circ$ e $72,33^\circ$. Contudo, estes picos foram comparados com

os principais picos de difração para os óxidos de titânio, silicetos de titânio e óxido de silício, não sendo possível associar ambos a um dos materiais citados.

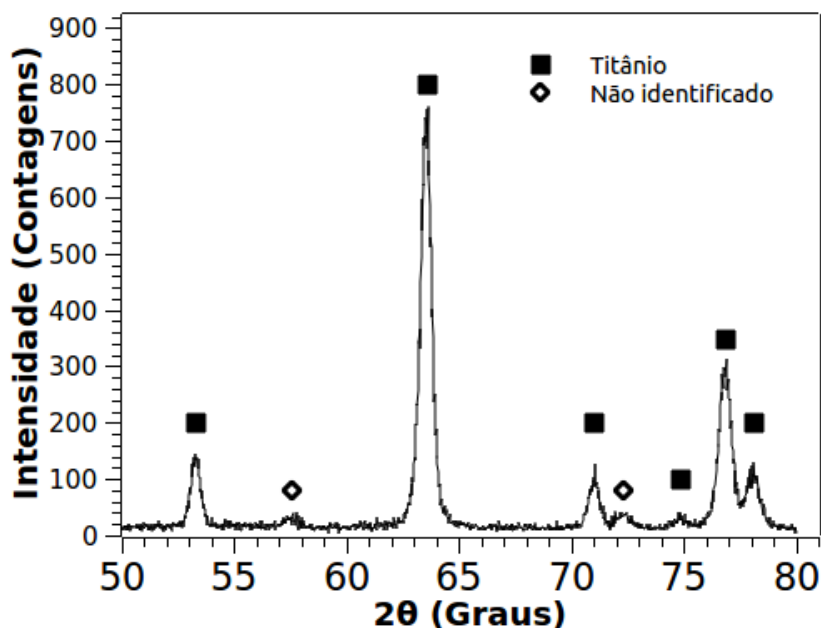


Figura 36: Difratoograma de raios-x em ângulo rasante para amostra das figuras 34 e 35.

A camada modificada formada sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão pode ser atribuída a permanência de uma camada fina e uniforme de produtos das reações químicas que ocorrem na interface entre metal e biovidro durante o processo de adesão. No caso da adesão anódica de Si e vidro Pyrex, muito estudos atribuem a adesão à reação de oxidação do silício do substrato com oxigênio do vidro ou do oxigênio presente no ar. Deste modo, o produto das reações na interface Si-Pyrex é geralmente identificado como sendo o SiO_2 (COZMA; PUERS, 1995; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006; LEE, DUCK-JUNG *et al.*, 2001). Assim, no caso da adesão entre Ti e biovidro é esperado que o produto da reação entre vidro e substrato seja um óxido de titânio. Produtos de reação entre biovidros e Ti foram observados por Pazo e colaboradores (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998) ao produzirem revestimentos de biovidro sobre Ti-6Al-4V utilizando o método de esmaltação. A presença dos produtos de reação entre o biovidro e o substrato metálico estavam associados aos menores valores de adesão obtidos. Após a separação mecânica do biovidro do substrato de Ti ligado, Pazo e colaboradores (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998) identificaram uma camada modificada sobre o Ti ligado através de difração de raios-X em ângulo rasante, na montagem adequada para filmes finos como sendo siliceto de titânio (Ti_5Si_3). Segundo Nemanich e colaboradores (NEMANICH; FIORDALICE; JEON, 1989) O siliceto de titânio TiSi_2 é formado como um produto intermediário nas reações entre Ti e Si que leva a formação do siliceto de titânio

Ti₅Si₃. A presença de silício nos resultados obtidos via EDS sugere que a camada modificada seja formada por uma fina camada de óxido de titânio e siliceto de titânio com a incorporação de fósforo.

As propriedades mecânicas da camada modificada formada sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica e subsequente separação mecânica foram avaliadas utilizando a técnica de indentação instrumentada. A figura 37 mostra o gráfico de dureza vs profundidade de contato para o Ti ligado polido sem tratamento e para a camada modificada obtida após a aplicação da adesão anódica. O valor de dureza para o biovidro 52S4.6 obtido por indentação instrumentada foi adicionado ao gráfico da figura 37 para facilitar a comparação dos resultados. É possível observar que os valores de dureza para a camada modificada para as menores profundidades de contato são inferiores aos valores de dureza do Ti ligado sem tratamento e muito menores do que o valor de dureza do biovidro 52S4.6. Conforme aumentam os valores de profundidade de contato, o valor da dureza da camada modificada aumenta até se aproximar ao valor do Ti sem tratamento para as mesmas profundidades de contato. Por se tratar de um filme fino, existe a influência do substrato nas medidas de dureza e módulo de elasticidade obtidas por indentação instrumentada. Isso ocorre quando o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do filme (SAHA; NIX, 2002). Durante as medidas de indentação instrumentada, quando profundidades de penetração maiores que 10% da espessura do filme são utilizadas, existe a influência do substrato nas medidas de dureza e módulo de elasticidade, sendo em vez disso calculados valores para o composto filme+substrato (TSUI; PHARR, 1999). Isto explica o aumento da dureza da camada modificada com o aumento da profundidade de penetração até valores próximos aos do Ti ligado sem tratamento. No entanto, a partir dos valores de dureza a pequenas profundidades de contato, é possível afirmar que a camada modificada possui dureza baixa. O fato dos valores de dureza medidos sobre a camada modificada tenderem para o valor da dureza do Ti ligado está ligado com a espessura da camada modificada. O mesmo comportamento observado para a dureza da camada modificada foi relatado por Tsui e Pharr (TSUI; PHARR, 1999) ao estudarem os efeitos de filmes finos com dureza inferior à do substrato nas medidas de dureza e módulo de elasticidade obtidas por nanoindentação. Pode ser observado dos resultados de Tsui e Pharr (TSUI; PHARR, 1999) que os valores de dureza e módulo de elasticidade medidos para penetração de dez vezes a espessura dos filmes estudados são muito próximos dos valores do substrato. É possível observar na figura 37(a) que o valor de dureza da camada modificada é muito próximo ao valor medido para o substrato para penetrações entre 1000 e 2000 nm. Assim, é possível inferir do gráfico da figura 37(a) que a espessura da camada modificada pode ser de 100 a 200 nm.

A inspeção das indentações utilizando microscopia eletrônica de varredura não revelou a presença de trincas, o que seria esperado em uma camada formada por um material frágil com baixa adesão com o substrato de Ti ligado. A figura 37(b) mostra uma imagem de MEV típica para as indentações realizadas sobre a camada modificada. É possível observar da figura 37(b) que a camada modificada sobre o Ti ligado apresenta morfologia com certa rugosidade devido à presença de estruturas semelhantes a pequenas esferas. A rugosidade desta superfície foi obtida dos dados do teste de risco. O valor da rugosidade (valor médio – parâmetro Ra) obtido foi de $0,15 \pm 0,02 \mu\text{m}$. Assim, a dispersão nos valores de dureza para pequenas penetrações pode ser atribuída a rugosidade da camada modificada.

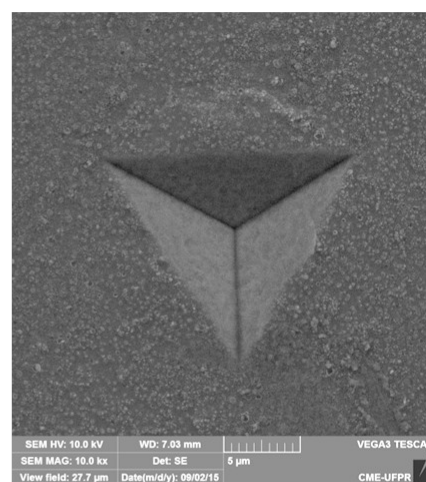
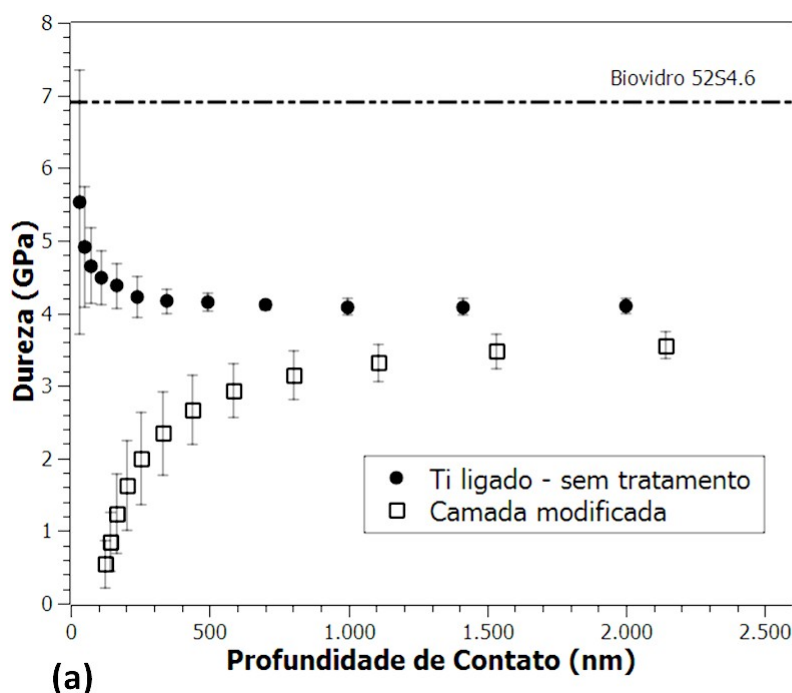


Figura 37: (a) Gráfico de dureza vs profundidade de penetração. (b) Imagem de MEV típica para as indentações realizadas sobre a camada modificada.

A figura 38 mostra o gráfico de módulo de elasticidade vs profundidade de contato para o Ti ligado polido sem tratamento e para a camada modificada obtida após a aplicação da adesão anódica. O valor de módulo de elasticidade para o biovidro 52S4.6 obtido por indentação instrumentada foi adicionado ao gráfico da figura 38 para facilitar a comparação dos resultados. É possível observar que os valores de módulo de elasticidade para a camada modificada para as menores profundidades de contato são inferiores aos valores do Ti ligado sem tratamento e menores do que o valor de módulo de elasticidade do biovidro 52S4.6. Conforme aumentam os valores de profundidade de contato, o valor do módulo de elasticidade da camada modificada aumenta até se

aproximar ao valor do Ti sem tratamento para as mesmas profundidades de contato. A influência do substrato também pode ser observada nos resultados de módulo de elasticidade da camada modificada expressos no gráfico da figura 38. Do mesmo modo do exposto sobre a dureza, é possível supor que o módulo de elasticidade da camada modificada deve corresponder aos valores obtidos para as menores profundidade de contato (~45 GPa). Neste caso, o módulo de elasticidade da camada modificada deve ser inferior ao do biovidro 52S4.6 e mais próximo ao valor do módulo de elasticidade do osso cortical (~25GPa) (RHO; TSUI; PHARR, 1997).

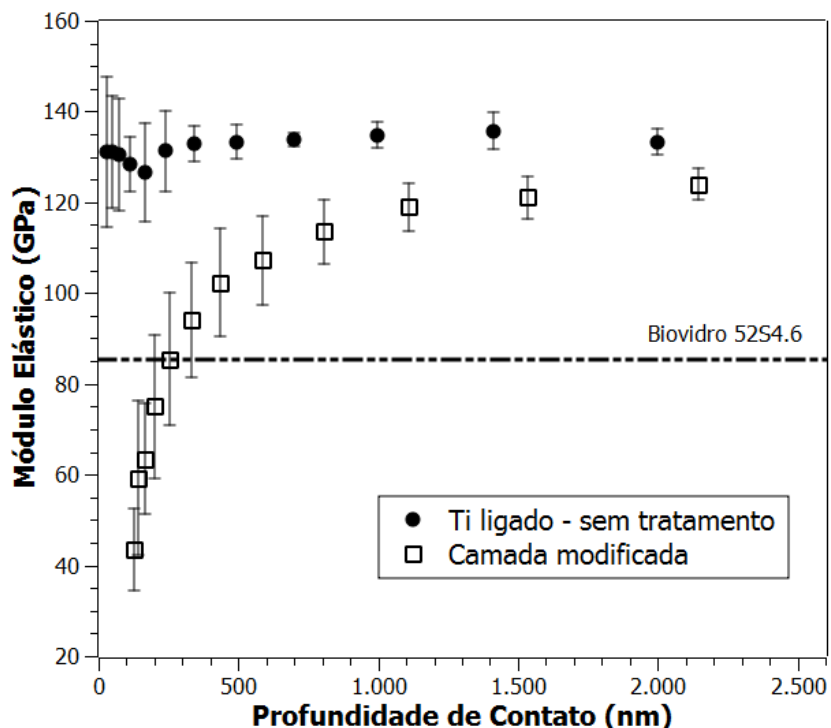


Figura 38: Gráfico de módulo de elasticidade vs profundidade de contato.

A figura 39(a) mostra imagem de MEV para a porção final de um dos nano riscos produzidos sobre a superfície da camada modificada com o intuito de avaliar a adesão desta camada ao substrato de Ti ligado. O risco foi produzido com carga sendo aumentada progressivamente conforme o penetrador percorria a superfície da camada modificada. Uma inspeção de todo o comprimento do risco não mostrou a presença de trincas ou deslocamentos da camada modificada indicando que há uma boa adesão entre a camada modificada e o substrato metálico. Uma boa adesão de uma camada bioativa sobre o substrato é um fator importante para o sucesso da aplicação desta camada como meio de união entre tecido vivo e implante. As figuras 39(b) e (c) mostram mapeamento químico obtido via EDS para a região mostrada na figura 39(a). Nestas imagens os elementos Ti (b) e Si (c), presentes na amostra estão evidenciados nas cores laranja e amarela,

respectivamente. É possível observar na figura 39(b) uma diferença tênue na intensidade da cor laranja na região correspondente ao risco em relação a região ao redor. De mesmo modo, é possível observar uma mudança na intensidade da cor amarela na figura correspondente ao Si. Isto indica que a camada modificada foi removida pelo penetrador durante a produção do risco. Contudo, é possível verificar também da figura 39 que a porção da camada modificada que foi removida pelo penetrador se limita a região riscada.

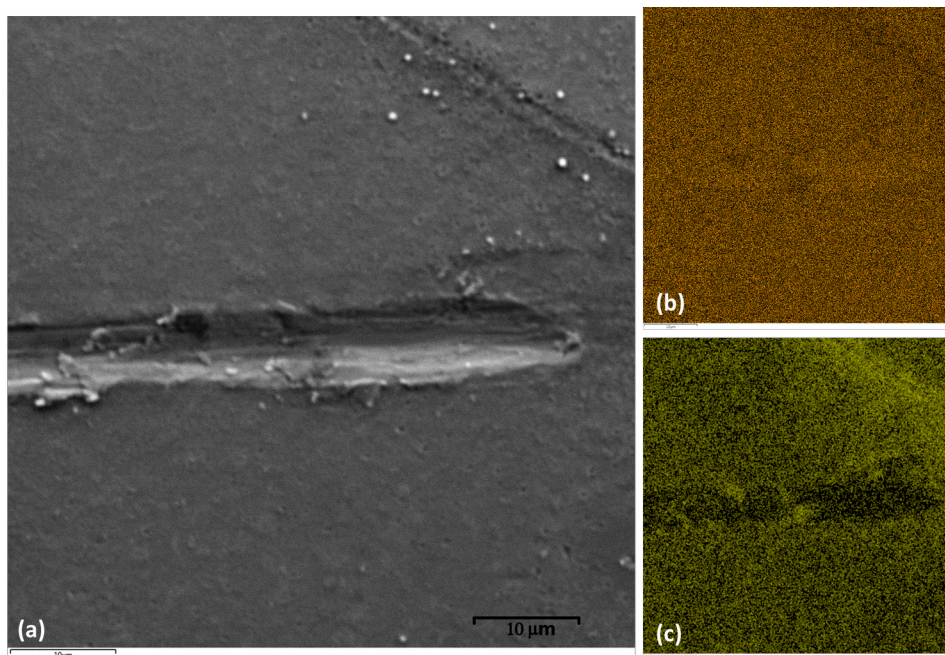


Figura 39: Imagem de MEV da porção final do risco produzido sobre a camada modificada. Mapeamento químico obtido por EDS (b) Ti (c) Si.

4.2.2 Bioatividade – Camada Modificada

Os resultados preliminares do teste de bioatividade indicaram que a camada modificada obtida sobre a superfície do Ti ligado após a aplicação da adesão anódica pode apresentar uma resposta bioativa positiva. Em vista disso, amostras produzidas com tempo de tratamento fixo em 9 h (condição de controle 1) e com carga total transferida de 0,45 C (condição de controle 2) e posteriormente separadas mecanicamente foram imersas em SBF por períodos de 14, 21 e 30 dias sem a presença do biovidro para investigar a hipótese de que a camada modificada apresenta uma resposta bioativa positiva.

Após cada período de imersão em SBF, as amostras foram analisadas utilizando a técnica de MEV-EDS para verificar se houve a formação de apatita sobre a camada modificada. Uma vez

verificada a presença da apatita, a razão Ca/P foi obtida via EDS. Posteriormente, a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar que a apatita encontrada sobre as amostras como sendo a hidroxiapatita carbonatada (HCA).

As análises realizadas via MEV-EDS indicaram que, para os três períodos de imersão, houve a formação de apatita sobre a camada modificada presente na superfície das amostras de Ti ligado submetidos à adesão anódica utilizando a condição de controle (1), exceto para as amostras produzidas utilizando a temperatura de 250 °C e o potencial de 500-400 V. Neste último caso, a apatita foi apenas encontrada sobre pequenas porções de biovidro que permaneceram sobre o Ti ligado após a separação mecânica. Amostras produzidas utilizando a condição de controle (2) também apresentaram a formação de apatita apenas sobre pequenas porções de biovidro que permaneceram sobre o Ti ligado após a separação mecânica.

A figura 40 mostra as imagens de MEV representativas para amostras submetidas a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para a produção destas amostras. Mesmo utilizando um aumento de 17x, é possível observar diversas regiões em que houve a formação de apatita a camada modificada. Contudo, é possível observar que a apatita foi formada em regiões em que a camada modificada pode ser mais facilmente visualizada, provavelmente devido a sua maior espessura. Estas regiões frequentemente são encontradas ao redor do centro das amostras ou em suas bordas. Vários debris podem ser visto ao redor das amostras da figura 40, indicando que parte da apatita formada após a imersão em SBF foi removida da superfície das amostras devido a aplicação do vácuo necessário para a técnica de MEV. Resultados semelhantes ao mostrado na figura 40 foram obtidos independentemente dos tempos de imersão em SBF utilizados. Deste modo, é provável que a apatita possa ser obtida sobre a camada modificada, produzida utilizando a condição de controle (1), para períodos de imersão menores do que 14 dias.

A figura 41 mostra imagens com maior magnificação (áreas em destaque) referentes a apatita formada sobre a superfície das amostras da figura 40. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para a produção destas amostras, bem como temperaturas e potenciais de 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V. A morfologia bem conhecida da apatita formada *in vitro* utilizando SBF pode ser vista nas imagens da figura 41.

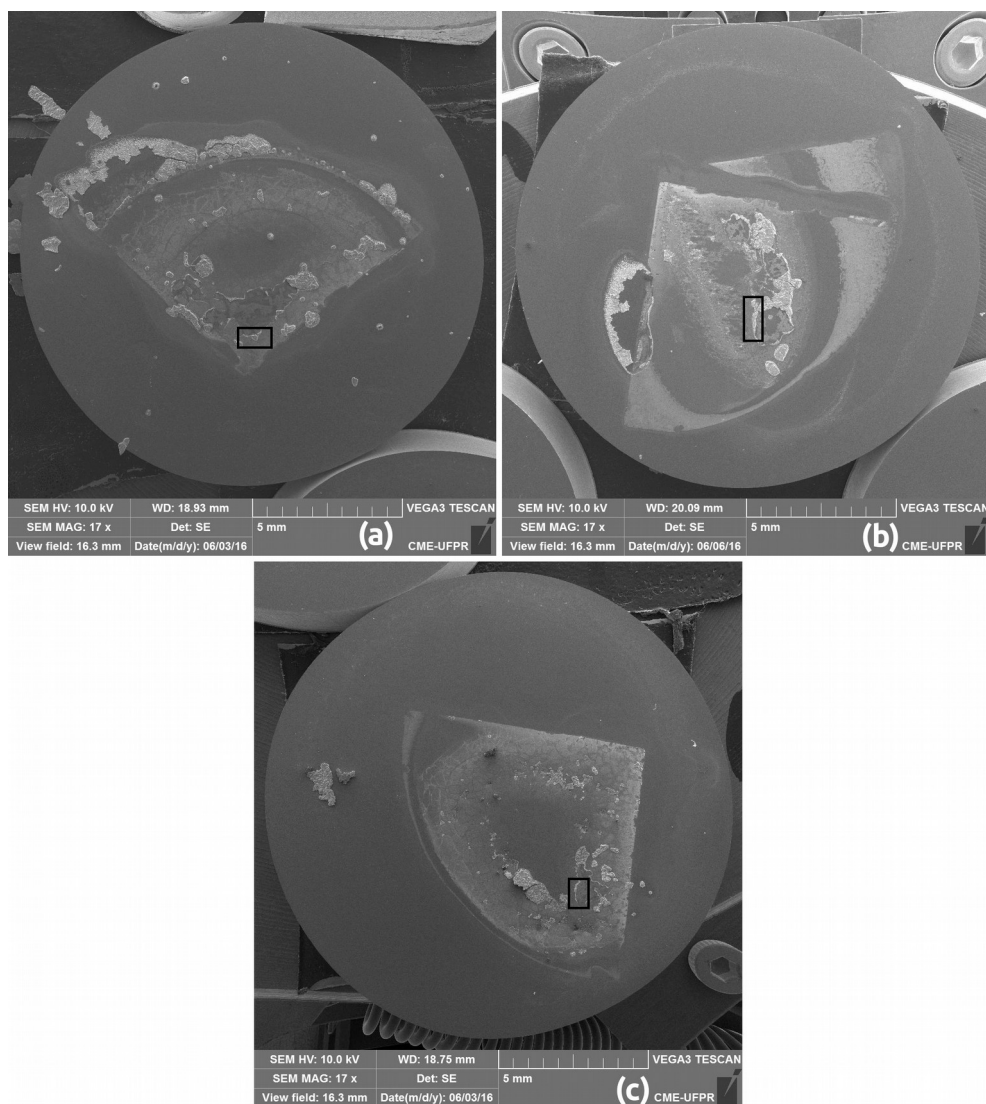


Figura 40: Imagens de MEV representativas para amostras submetidas a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V

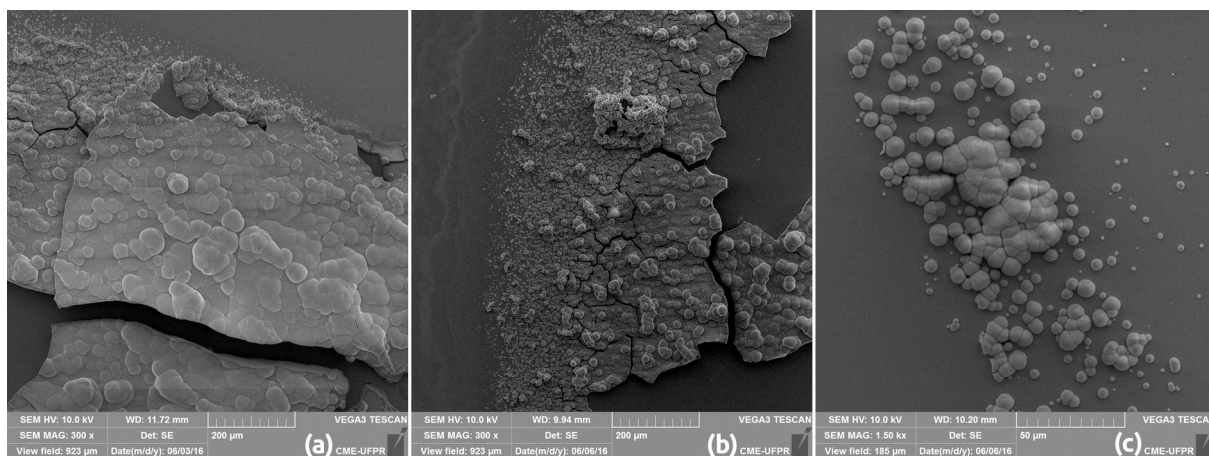


Figura 41: Imagens representativas da apatita formada sobre a superfície das amostras da figura 40.

A figura 44 mostra os espectros de EDS para as amostras da figura 41. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para a produção destas amostras, bem como temperaturas e potenciais de 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V. Valores para a razão Ca/P entre 1,36 e 1,49 foram obtidos para estas amostras. É possível observar a ausência de picos referentes ao substrato metálico (Ti, Al e V), o que indica que a apatita formada possui espessura suficiente para impedir a contagem destes elementos. Além disso, o elemento Si também não foi identificado, o que é um indício de que a apatita formada não corresponde a uma fina camada sobre uma porção de biovidro (composto predominantemente por SiO₂). O pico referente ao carbono também pode ser visto nos espectros da figura 44. Deste modo, é possível que a apatita formada sobre a camada modificada seja a hidroxiapatita carbonatada (HCA).

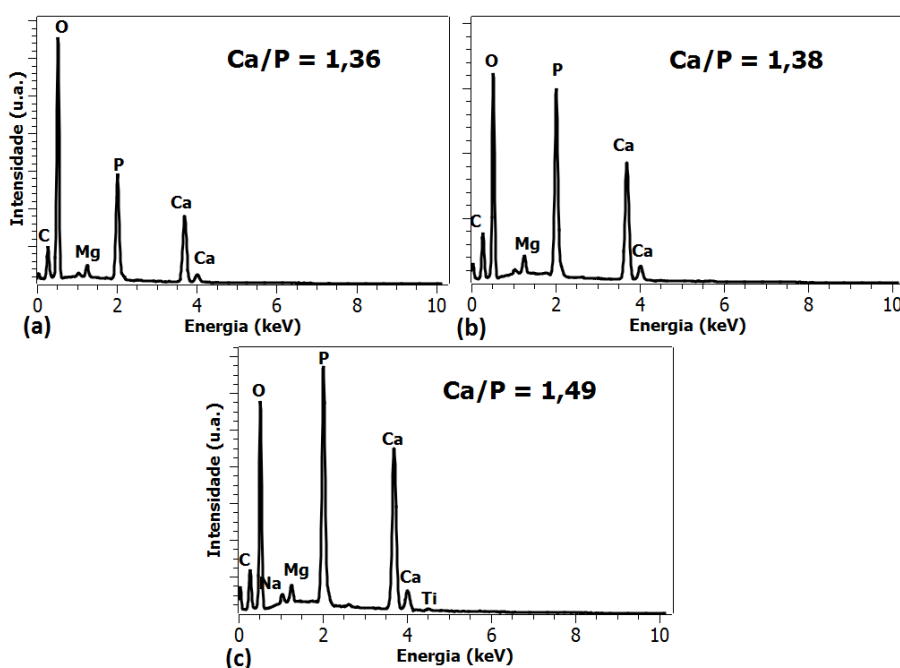


Figura 42: Espectros de EDS para as amostras mostradas na figura 41.

A figura 43 mostra os espectros Raman para as amostras da figura 41. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para a produção destas amostras, bem como temperaturas e potenciais de 300 °C e 600-500 V (a), 250 °C e 600-500 V (b) e (c) 300 °C e 500-400 V. O espectro identificado como HA é referente à hidroxiapatita mineral (RUFF data base ID R060180). Conforme discutido anteriormente no caso da figura 25, os espectros (a), (b) e (c) podem ser identificados como pertencentes à hidroxiapatita carbonatada (HCA).

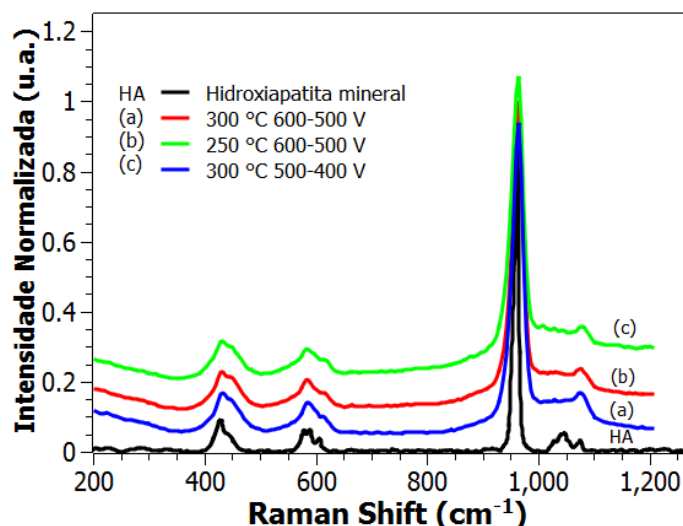


Figura 43: Espectros Raman para as amostras da figura 41.

A figura 44 mostra imagens de MEV e espectro de EDS de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 250 °C e 500-400 V após a imersão em SBF por 21 dias. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para a preparação desta amostra. A imagem da figura 44(a) apresenta apenas a camada modificada, não sendo possível identificar a presença de apatita. A imagem da figura 44(b) mostra a superfície da camada modificada com uma maior magnificação. Do espectro de EDS da figura 44(c) é possível observar os picos referentes ao Ti ligado (Ti, Al e V) além do pico referente ao Si e um pequeno pico referente ao P. O elemento cálcio não foi identificado. Deste modo, apenas a camada modificada pode ser identificada após o teste de bioatividade *in vitro*, independentemente do período de imersão em SBF.

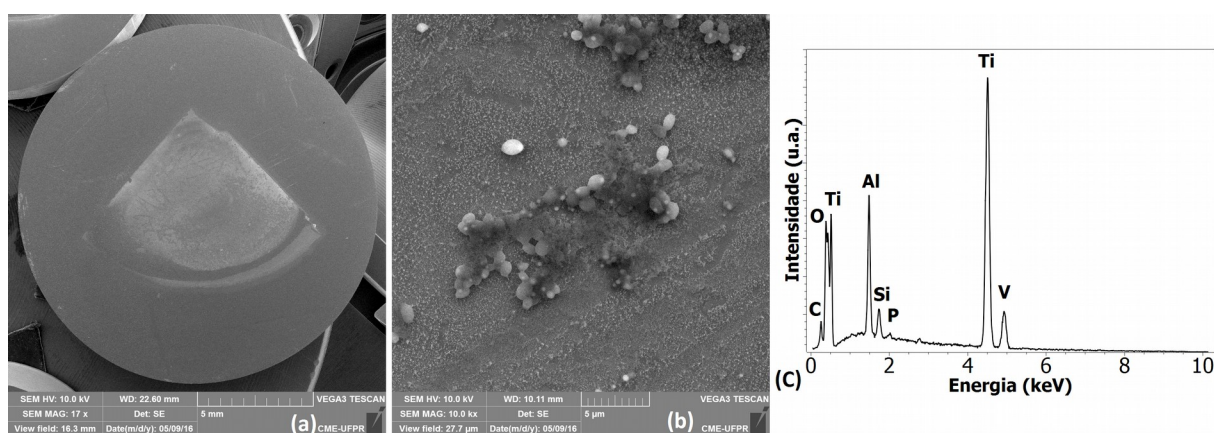


Figura 44: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro de EDS (c) de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 250 °C e 500-400 V após imersão em SBF. A condição de controle (1) e o biovidro 45S5 foram utilizados para esta amostra.

A figura 45 mostra uma imagem de MEV para os casos descritos anteriormente em que a apatita foi formada apenas sobre pequenas porções de biovidro que permaneceram sobre o Ti ligado após a separação mecânica. É possível identificar na figura 45 o contorno da partícula de biovidro que foi recoberta de apatita (porção central da imagem em destaque – BG). É possível observar também que ao redor da partícula de biovidro foi formada uma camada de apatita sobre o Ti ligado (HCA).

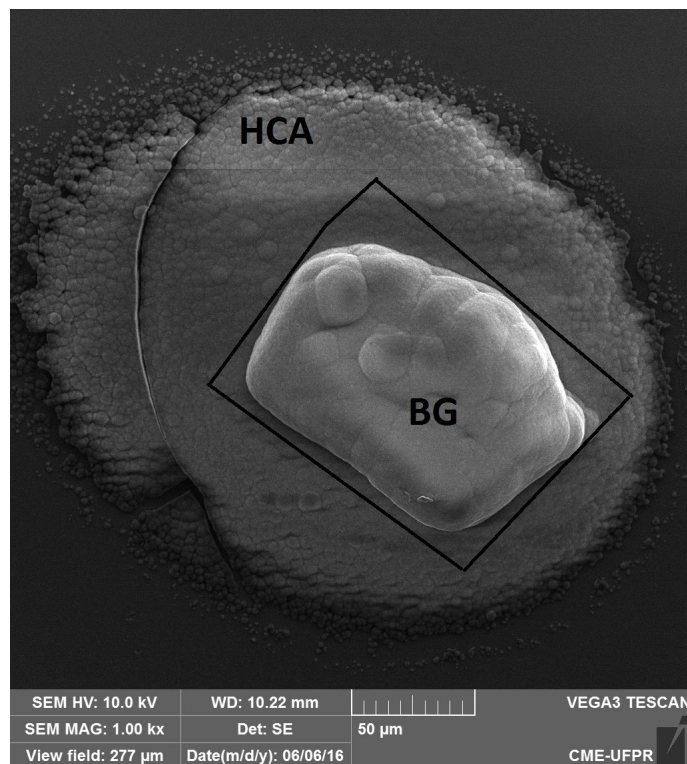


Figura 45: Partícula de biovidro (BG) que permaneceram sobre o Ti ligado após a separação mecânica em que foi formada apatita após imersão em SBF

É importante observar as diferenças entre a apatita mostrada nas figuras 41 (camada modificada) e 45. No caso das imagens da figura 41 não é possível identificar nenhum contorno que pode ser associado à presença de biovidro, de modo oposto ao que pode ser visto na figura 45. Esta comparação reforça os indícios de que a apatita foi formada sobre a camada modificada nos casos apresentados na figura 41, ou seja, nas condições em que os maiores valores de temperatura, potencial e tempo de tratamento foram empregados durante o processo de adesão anódica. Assim, a apatita formada sobre a camada modificada e mostrada na figura 41 pode ser atribuída à resposta bioativa positiva da própria camada modificada e não a presença de biovidro.

A figura 46 mostra imagens de MEV e espectro de EDS de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V após a imersão em SBF por 14 dias. A

condição de controle (2) e o biovidro 52S4.6 foram utilizados para a preparação desta amostra. A imagem da figura 46(a) apresenta apenas a camada modificada, não sendo possível identificar a presença de apatita. A imagem da figura 46(b) mostra a superfície da camada modificada com uma maior magnificação. Do espectro de EDS da figura 46(c) é possível observar os picos referentes ao Ti ligado (Ti, Al e V) além dos picos referentes ao Si, P e Ca. A razão Ca/P obtida do espectro da figura 46(c) foi de 0,40, valor muito abaixo do esperado para a hidroxiapatita. Deste modo, o fósforo identificado deve ser proveniente da camada modificada. Quanto ao Ca, este deve ser proveniente da solução SBF. Resultados semelhantes aos expostos acima foram encontrados para as demais amostras preparadas com a condição de controle (2) para os dois biovidros estudados, bem como para os diferentes períodos de imersão em SBF. Assim, apenas a camada modificada pode ser identificada após o teste de bioatividade *in vitro*, independentemente do período de imersão em SBF.

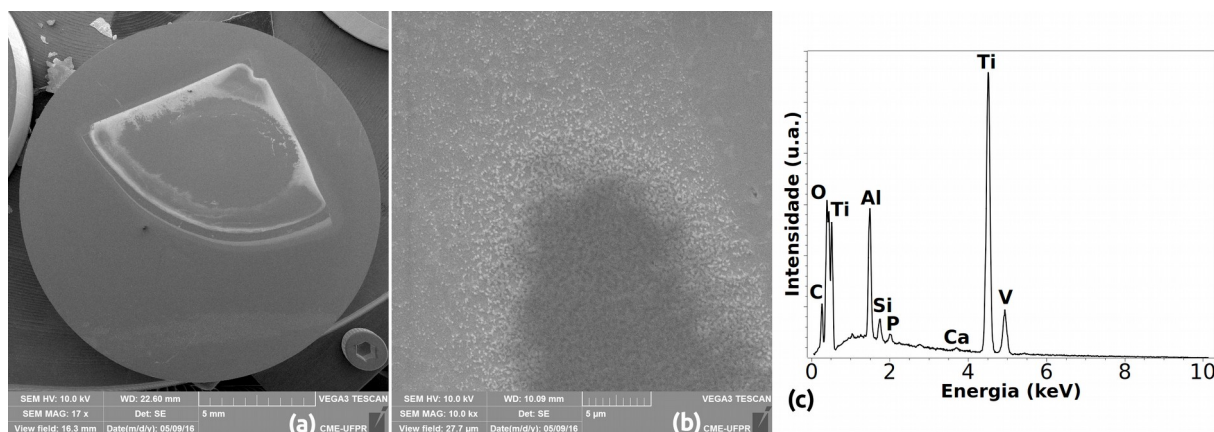


Figura 46: Imagens de MEV (a) e (b) e espectro de EDS (c) de uma amostra representativa submetida a adesão anódica utilizando 300 °C e 600-500 V após imersão em SBF. A condição de controle (1) e o biovidro 52S4.6 foram utilizados para esta amostra.

5 DISCUSSÃO

5.1 ADESÃO ANÓDICA

Os resultados de corrente e carga obtidos para as amostras produzidas seguindo o planejamento experimental fatorial 2^3 indicaram que os fatores temperatura, potencial e o tipo de biovidro apresentam efeitos com significância estatística sobre os valores de carga total transferida, tempo de tratamento e corrente máxima.

Para os experimentos que utilizaram a condição de controle (1) – tempo fixo de tratamento de 9 h, o biovidro 45S5 e os maiores valores de temperatura e potencial, foram obtidos os maiores valores de corrente e carga transferida. Este resultado indica que nesta condição o contato pleno entre as superfícies deve ter sido alcançado mais rapidamente do que nas outras condições, possibilitando que uma maior parte do tempo de tratamento, fixado em 9 h, pudesse ser dedicado ao estabelecimento das reações na interface que levam a adesão entre o Ti ligado e o biovidro. De modo semelhante, para a condição de controle (2) – carga total transferida de 0,45 C, os experimentos em que foi utilizado o biovidro 45S5 e os maiores valores de temperatura e potencial, alcançaram os maiores valores de corrente e os menores tempos de tratamento. Este resultado indica uma vantagem, do ponto de vista da agilidade na obtenção da adesão, na utilização de um biovidro com maior teor de sódio, como no caso do 45S5, e maiores valores de temperatura e potencial.

As análises de variância multivariável utilizadas também evidenciaram a interação entre os fatores estudados. Conforme discutido anteriormente com base nos valores obtidos para a energia de ativação e condutividade, a adesão anódica tem como um dos principais mecanismos a migração iônica de espécies alcalinas dentro do vidro. Este mecanismo é principalmente ativado pela temperatura empregada. Consequentemente, o efeito causado pelos demais fatores (potencial e tipo de biovidro) são influenciados pela temperatura empregada, caracterizando assim a interação entre os fatores. Contudo, a utilização de elevadas temperaturas no processo de adesão anódica tem sido evitado, principalmente devido as altas tensões residuais decorrentes da diferença de coeficientes de expansão térmica dos materiais frequentemente utilizados (KHANDAN *et al.*, 2014; KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006). Em vista disso, a temperatura de tratamento deve ser escolhida de forma a minimizar os efeitos das tensões residuais e ainda possibilitar que a adesão seja obtida.

A presença e a espessura da camada de depleção de Na^+ foram avaliadas para amostras

produzidas com a condição de controle (2). Os resultados obtidos para a espessura da camada de depleção não diferem substancialmente daqueles obtidos teoricamente através da equação (1). Além disso, a identificação da camada de depleção de Ca reforça a análise de que os resultados obtidos para a energia de ativação estão relacionados com a migração de Na e Ca no interior dos biovidros submetidos à adesão anódica.

Foi evidenciado através dos testes de bioatividade *in vitro* que a adesão anódica não afeta substancialmente a bioatividade dos biovidros empregados. Foi evidenciado também que a capacidade dos biovidros de induzirem uma resposta bioativa positiva foi mantida após a aplicação do processo de adesão anódica. Estes resultados são um indicativo de que é possível obter superfícies bioativas através do uso da adesão anódica para unir Ti ligado a biovidros. É importante notar que a bioatividade não está restrita apenas a superfície do biovidro. Esta pode ser estendida para a superfície do titânio através da capacidade do biovidro de induzir uma resposta bioativa positiva. Assim, um componente em que se pretende obter a osseointegração não precisa ter sua superfície completamente recoberta por biovidro. Locais chave podem ser aderidos anodicamente ao biovidro que induzirá a bioatividade da superfície do substrato metálico em sua vizinhança.

Quanto à resistência da adesão, foi observado que a geometria e o acabamento das superfícies submetidas à adesão anódica desempenham um papel importante na obtenção de uma boa selagem. Não foi possível verificar se os fatores estudados produzem efeitos com significância estatística sobre a resistência da adesão. É possível que isto seja devido às imperfeições nas superfícies utilizadas. Consequentemente, não foi possível selecionar parâmetros de processo que poderiam levar a adesões de maior qualidade. No entanto, os valores de resistência da adesão dos biovidros 52S4.6 e 45S5 ao Ti ligado obtida através do processo de adesão anódica são os primeiros a serem reportados na literatura através deste trabalho. Além disso, a adesão entre biovidro e Ti ligado foi obtida utilizando o processo de adesão anódica. Contudo, é importante discutir a viabilidade da utilização da adesão anódica na produção de implantes metálicos que necessitem de superfícies bioativas. Como um exemplo deste tipo de implante é possível citar os implantes utilizados em artroplastias totais do quadril. Estes possuem formas geométricas curvas e superfícies não planas nas regiões em que a osseointegração é importante para a fixação da prótese. Como visto anteriormente, a adesão anódica necessita que superfícies lisas e planas sejam utilizadas para que vidro e metal sejam aderidos.

A figura 47(a) mostra um modelo de um componente acetabular para uso em artroplastias totais do quadril. Este componente pode ser descrito de maneira simplificada como um hemisfério em que a superfície externa é submetida a algum tratamento para proporcionar a osseointegração.

Devido a esta superfície ser curva não é possível aplicar a adesão anódica diretamente para, por exemplo, aderir o biovidro a superfície metálica para promover a bioatividade e a osseointegração. A figura 47(b) mostra uma proposta de possível utilização da adesão anódica sobre superfícies curvas como as apresentadas na figura 47(a). Neste caso, rebaiços de fundo plano podem ser produzidos através da usinagem do componente. Assim superfícies planas podem ser obtidas. Técnicas de polimento eletroquímico podem ser aplicadas para obter rugosidades compatíveis com o processo de adesão anódica nas superfícies planas presentes no interior dos rebaiços. Biovidros com dimensões e acabamento superficial compatíveis com a geometria dos rebaiços podem ser posicionados no interior dos rebaiços. Deste modo, a adesão anódica pode ser aplicada entre duas superfícies planas e polidas e assim obter uma boa selagem. Vários rebaiços podem ser produzidos sobre a superfície curva do componente de modo a criar um padrão que cubra as regiões onde pontos de ancoragem (osseointegração) podem ser obtidos devido à presença do biovidro. Além disso, o biovidro pode induzir uma resposta bioativa positiva nas regiões próximas a sua posição no componente. Assim a osseointegração pode ocorrer nas regiões com biovidro aderido anodicamente, bem como em suas imediações. As regiões onde a adesão anódica não será empregada (superfície externa fora dos rebaiços) pode ser jateada para o tecido ósseo que irá se formar nas vizinhanças do biovidro possa ter pontos de ancoragem mecânica.

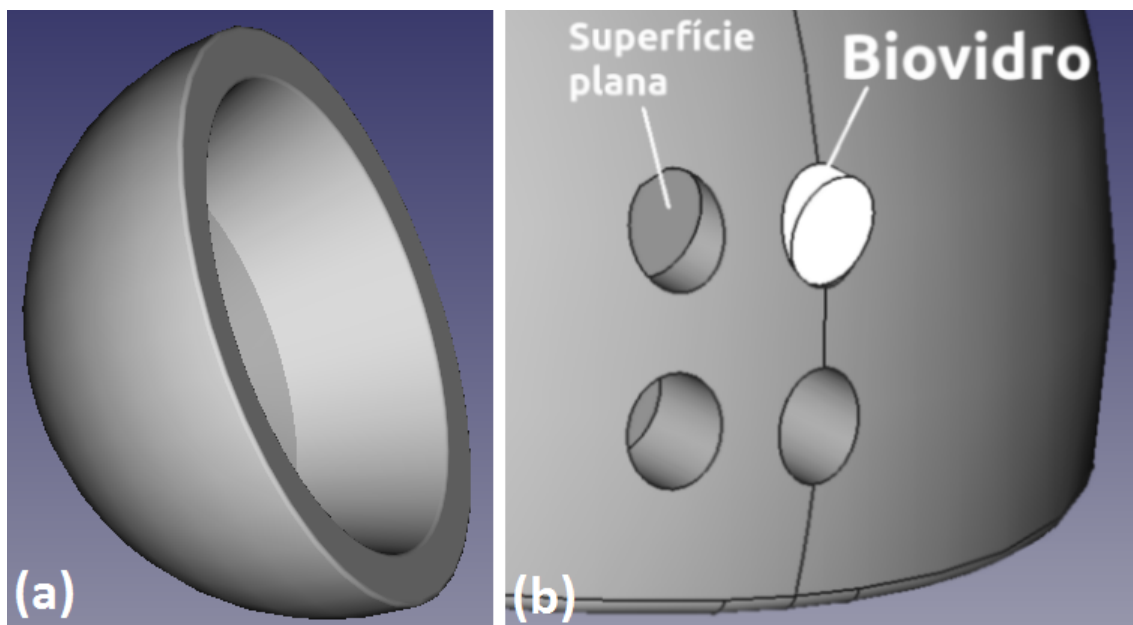


Figura 47: (a) Modelo de um componente acetabular para uso em artroplastias totais do quadril. (b) Proposta de possível utilização da adesão anódica sobre superfícies curvas

5.2 CAMADA MODIFICADA

O mapeamento químico realizado via EDS para as amostras de Ti ligado separadas mecanicamente do biovidro após a aplicação da adesão anódica revelaram a presença de uma camada modificada sobre a superfície do Ti ligado composta em sua maioria por Si e O, mas que também incorpora a presença de P. Com base nos resultados de indentação instrumentada e nanorisco é possível observar que, para a camada modificada obtida sobre o Ti ligado, não foi evidenciado o comportamento mecânico geralmente associado a materiais vítreos como a dureza elevada. A formação desta camada pode ser atribuída a presença de produtos da reação do substrato metálico com o biovidro durante o processo de adesão anódica. A presença de Si e P evidenciada pelo mapeamento químico da superfície sugere que um composto formado por Ti, O e Si e que incorpora P esteja presente na camada modificada. Resultados dos espectros Raman obtidos para a camada modificada sugerem que esta pode ser constituída por uma mistura de óxido de titânio, óxido de silício e silicieto de titânio. O uso de uma potencial pulsado aumenta a taxa de reação na interface (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000), o que favorece o desenvolvimento da camada modificada sobre a superfície do Ti ligado após a aplicação da adesão anódica.

Assim como na esmaltação, a adesão anódica depende de reações na interface entre vidro e metal para o estabelecimento da adesão. De modo semelhante a esmaltação, as reações na interface devem ser mantidas em um nível mínimo possível para que produtos de reação com coeficientes de expansão térmica ou comportamento elástico diferentes do par aderido não sejam precipitados na interface, impedindo que a adesão seja alcançada (DONALD *et al.*, 2011).

Conforme descrito por Lee e colaboradores (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000), a alternância entre os potenciais de pico e de base proporciona, durante a aplicação de tensão no processo de adesão anódica, uma maior taxa de reação na interface entre vidro e metal. Este resultado foi explicado por Lee e colaboradores (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000) da seguinte maneira: durante o processo de adesão anódica uma região de carga espacial negativa é formada no vidro devido ao potencial aplicado que induz a deriva dos íons de Na^+ para longe da interface, o que por sua vez gera uma carga positiva (imagem) no anodo, resultando em um campo elétrico de grande magnitude na interface. Este campo elétrico induz o movimento de íons de oxigênio através da interface em direção ao anodo, reagindo com o último para proporcionar a adesão. Quanto maior a magnitude deste campo elétrico, menor será tempo de tratamento necessário para obter a adesão devido ao aumento da velocidade de deriva dos íons de oxigênio. Em um processo de adesão anódica que utilize um potencial aplicado constante, a velocidade de deriva

dos íons de oxigênio é maior logo após a aplicação do potencial, isto é, no início do processo. O movimento dos íons de oxigênio diminui rapidamente devido a redução do campo elétrico efetivo resultante do estabelecimento da camada de depleção de Na^+ após o estabelecimento total do contato pleno entre as superfícies. A espessura da camada de depleção é dependente do potencial aplicado, sendo maior quanto maior o potencial. Assim, quando o potencial aplicado é alterado do valor de pico para o valor de base, a espessura da camada de depleção é dinamicamente diminuída, o que aumenta o campo elétrico efetivo próximo a interface e consequentemente aumenta a velocidade de deriva dos íons de oxigênio em direção ao anodo levando ao aumento da taxa de reação na interface (LEE, THOMAS M H; HSING; LIAW, 2000).

Os fatores citados acima tornam a adesão de vidros silicatos convencionais ao Ti e suas ligas uma tarefa difícil. A principal causa disso é a ocorrência de reações na interface entre o Ti e o vidro. A energia livre de oxidação do Ti é baixa em comparação com o Al (BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006), por exemplo, o que torna o Ti suscetível a oxidação pelo vidro durante o tratamento de adesão. Ao contrário do Ti, o Al vem sendo utilizado com maior facilidade no processo de adesão anódica para obter boa adesão (KNOWLES; VAN HELVOORT, 2006).

Produtos de reação entre biovidros e Ti foram observados por Pazo e colaboradores (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998) ao produzirem revestimentos de biovidro sobre Ti-6Al-4V utilizando o método de esmaltação. A presença dos produtos de reação entre o biovidro e o substrato metálico estavam associados aos menores valores de adesão obtidos. Após a separação mecânica do biovidro do substrato de Ti ligado, Pazo e colaboradores (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998) identificaram uma camada modificada sobre o Ti ligado através de difração de raios-X em ângulo rasante, na montagem adequada para filmes finos como sendo siliceto de titânio (Ti_5Si_3).

Tendo em vista o exposto acima sobre as reações na interface durante o processo de adesão, é interessante analisar novamente a imagem de MEV da figura 33(a) que apresenta a camada modificada sobre o Ti ligado após a aplicação do processo de adesão anódica e a posterior separação mecânica do biovidro do substrato. Para facilitar a discussão, esta figura está reproduzida novamente como figura 48.

Na figura 48, a região onde o biovidro esteve sobre o Ti ligado após o processo de adesão anódica ser aplicado foi delimitada utilizando um contorno em branco (linha contínua). Dentro deste contorno, três regiões foram destacadas: (1) região onde a camada modificada é uniforme e onde não há partículas de biovidro residual aderidas; (2) região de transição; (3) região onde existe a presença das partículas de biovidro residual. Na região (3) o cinza mais próximo ao encontrado sobre o Ti ligado fora do contorno indica que a camada modificada nesta região deve ser muito mais

finda nesta região do que em (1). A linha pontilhada em preto na figura 48 indica a posição do catodo durante a aplicação da adesão anódica.

A presença das três regiões na figura 48 pode ser atribuída ao posicionamento do catodo sobre a amostra de biovidro durante o processo de adesão anódica. Como pode ser visto na figura 7(a) na seção de materiais e métodos, o catodo cobre uma região menor do que área total da amostra de vidro. A região (1) coincide com a região coberta pelo catodo. Devido ao posicionamento deste eletrodo, a região (1) foi submetida a um campo elétrico mais intenso em comparação com a região (3) que não estava sob o catodo. Além disso, por um campo elétrico mais intenso ser aplicado sobre a região (1), o contato pleno entre as superfícies foi iniciado neste local, sendo estendido radialmente durante o estabelecimento do pico de corrente. A expansão do contato pleno de forma radial a partir da região logo abaixo do catodo tem sido relatada desde os primeiros experimentos envolvendo a adesão anódica (WALLIS; POMERANTZ, 1969). Assim que o contato pleno é estabelecido em um certo local, as reações na interface são iniciadas. Consequentemente, a camada modificada foi formada primeiramente sob o catodo. A região (2) representa o limite em expansão entre a região (1) e a região (3), onde a camada modificada ainda não havia sido estabelecida e os produtos das reações entre o Ti ligado e o biovidro foram apenas suficientes para promover a adesão.

De modo semelhante ao relatado por Pazo e colaboradores para o caso da esmaltação (PAZO; SAIZ; TOMSIA, 1998), os produtos de reação entre o Ti ligado e o biovidro devem estar relacionados a uma baixa adesão. Por esta razão, a região (1) praticamente não apresenta partículas de biovidro residual aderidas ao Ti ligado em comparação com a região (3). Deste modo, é possível afirmar que o estabelecimento da adesão entre o Ti ligado e o biovidro e a formação da camada modificada são processos que concorrem entre si. Controlando os parâmetros do processo de adesão anódica é possível ajustar o tratamento para obter a camada modificada sobre toda a área do biovidro em contato com o Ti ligado ou para evitar a sua formação visando obter uma boa adesão.

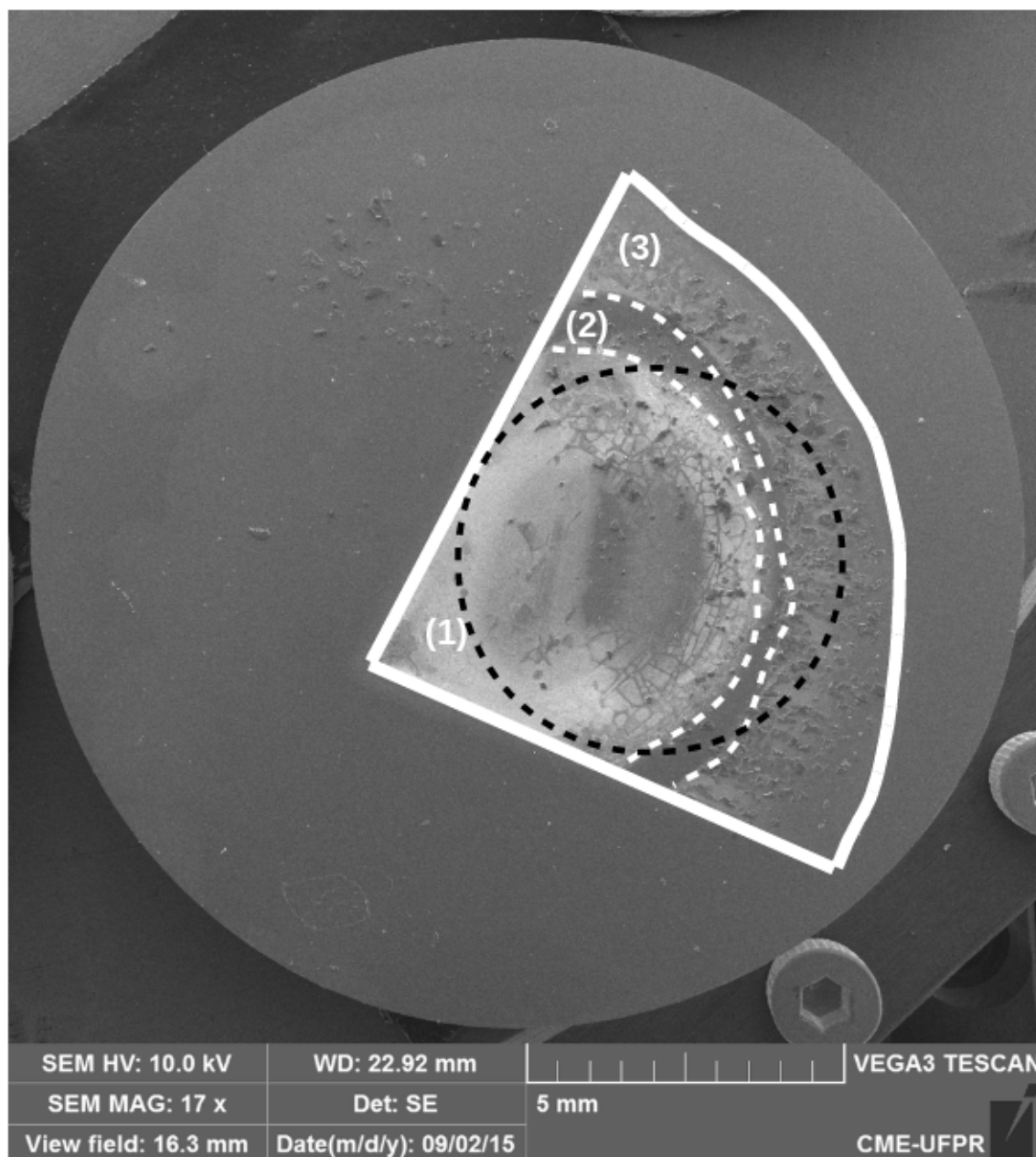


Figura 48: Imagens de MEV para amostra de Ti ligado submetida à adesão anódica e separada mecanicamente do biovidro 52S4.6. Vista geral da amostra em baixa magnificação (17x) mostrando as regiões (1) camada modificada, (2) transição e (3) partículas de biovidro residual. Linha pontilhada em preto indica a posição do catodo durante a aplicação da adesão anódica.

Embora a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação do campo elétrico externo para a obtenção da suposta adesão não contribua positivamente para a adesão entre biovidro e Ti ligado, resultados dos testes de bioatividade *in vitro* indicam que esta camada apresenta uma resposta bioativa positiva quando esta é produzida com longos períodos de tratamento como os utilizados na condição de controle (1) – tempo de tratamento de 9 h, provavelmente pela presença de Si e a incorporação de P na camada modificada. Assim, a formação de uma fina camada oriunda

dos produtos da reação na interface entre biovidro e Ti ligado após a aplicação do campo elétrico externo mostrou ser um método efetivo para promover uma resposta bioativa positiva na superfície do Ti ligado.

A bioatividade do titânio e suas ligas pode ser atingida apenas através de modificações superficiais (LIU; CHU; DING, 2004). Quando testes *in vitro* utilizando SBF são empregados, muitos dos tratamentos superficiais aplicados ao Ti mostram uma resposta bioativa positiva após uma semana ou mais de imersão (KIM, H. M *et al.*, 1997; YI *et al.*, 2014; ZADPOOR, 2014). Neste trabalho, uma camada de apatita foi obtida sobre a superfície modificada do Ti ligado submetido a adesão anódica utilizando SBF com períodos de imersão de 14, 21 e 30 dias. A capacidade de um material formar uma camada de apatita em sua superfície quando imerso em SBF está diretamente relacionada com o grau de bioatividade *in vivo* desse material. Um material capaz de formar uma camada de apatita quando imerso em SBF em período curto de tempo é igualmente capaz de se ligar com tecido vivo em um período curto de tempo, como resultado da formação da camada de apatita *in vivo* (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

A aplicação de um campo elétrico externo visando obter a adesão entre Ti ligado e os biovidros 52S4.6 e 45S5 ou a modificação superficial do Ti ligado, pode ser utilizada como um método para promover uma resposta bioativa positiva sobre o Ti ligado que promova a formação de uma camada de apatita *in vitro* em SBF. Outros tratamentos reportados na literatura, para apresentar a formação de uma camada de apatita, necessitam de períodos de imersão semelhantes para apresentar resultados como os aqui apresentados (KIM, H. M *et al.*, 1997; YI *et al.*, 2014; ZADPOOR, 2014).

Consequentemente, é possível identificar dois possíveis tratamentos que podem ser aplicados, tendo como base a adesão anódica, para produzir superfícies bioativas sobre o Ti ligado:

1. Adesão anódica do biovidro utilizando temperaturas de tratamento de forma a minimizar os efeitos das tensões residuais, associadas a potenciais mais elevados para minimizar o tempo de tratamento. Biovidros menos bioativos, que possuem maior quantidade de SiO₂, mas que possuem coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do Ti ligado também podem ser utilizados para minimizar os efeitos da tensão residual. Estas medidas visam preservar a integridade da adesão obtida entre metal e vidro. Nos casos de as superfícies de interesse para a adesão anódica serem curvas, a usinagem e polimento destas superfícies para obtenção de platôs ou rebaixos planos em locais chave para a ancoragem do componente

podem ser realizados.

2. Alteração do processo de adesão anódica para proporcionar uma maior reação entre biovidro e Ti ligado visando o desenvolvimento de uma camada modificada bioativa sobre o substrato metálico. Assim, em vez de promover a adesão do biovidro sobre o Ti ligado, o objetivo é utilizar uma anodização em estado sólido, tendo o biovidro como eletrólito, que leve a formação de uma camada bioativa que incorpore Si e P.

Uma vez estabelecido o objetivo de usar a alteração do processo de adesão anódica convencional para uma eletrólise em estado sólido, questões importantes para a adesão como planicidade e acabamento das superfícies podem ser mais facilmente contornadas. Nesta nova abordagem da adesão anódica, não é essencial a permanência do biovidro após o tratamento. Deste modo, é preciso garantir que biovidro e Ti ligado estejam em contato para que as reações na interface ocorram. Maiores temperaturas de tratamento, próximas ao ponto de amolecimento do vidro, podem ser utilizadas para conformar o biovidro sobre o substrato. O aumento da temperatura de tratamento também contribuirá para o aumento da taxa de reações na interface, o que favorece a formação da camada modificada. Em vista disso, rugosidades maiores do que aquelas necessárias para a adesão podem ser empregadas no caso da eletrólise em estado sólido, simplificando a preparação das superfícies.

Produtos de reação entre titânio e biovidro foram submetidos a testes de bioatividade *in vivo* por Kitsugi e colaboradores (KITSUGI *et al.*, 1996). Implantes revestidos com siliceto de titânio Ti_5Si_3 foram implantados em coelhos por 8 e 24 semanas. A análise dos implantes após o teste de bioatividade *in vivo* demonstrou a formação de apatita *in vivo*, bem como crescimento de tecido ósseo diretamente sobre os implantes (osseointegração).

Com base no exposto acima, é possível que a camada modificada obtida através da aplicação da adesão anódica e subsequente remoção do biovidro possa ser utilizada para promover a osseointegração, sendo assim um método para indução da bioatividade.

6 CONCLUSÃO

A adesão entre Ti ligado e os biovidros 52S4.6 e 45S5 foi obtida. A variação dos parâmetros de processo resulta em modificações da forma da curva de corrente vs tempo, utilizada para monitorar o processo de adesão, de maneira concordante com o relatado na literatura. Foi evidenciada a formação da camada de depleção de sódio no biovidro após a aplicação da adesão anódica.

A capacidade de formação de apatita *in vitro* dos biovidros submetidos à adesão anódica não foi alterada pela aplicação deste processo. Assim, a adesão anódica mostrou ser um método efetivo para realizar a adesão do biovidro ao Ti ligado com o intuito de induzir uma resposta bioativa positiva sobre a superfície do Ti ligado.

O estabelecimento da adesão entre o Ti ligado e o biovidro e a formação da camada modificada são processos que concorrem entre si. Controlando os parâmetros do processo de adesão anódica é possível ajustar o tratamento para obter a camada modificada sobre toda a área do biovidro em contato com o Ti ligado ou para evitar a sua formação visando obter uma boa adesão.

A camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a adesão anódica e a separação mecânica serem aplicadas mostrou possuir boa adesão ao substrato metálico. Este resultado foi demonstrado pelos testes de nanorisco realizados. A espessura da camada modificada foi inferida dos resultados de nanoindentação como sendo de 100 a 200 nm. Não foram evidenciadas trincas ou deslocamentos desta camada. Resultados sugerem que esta camada modificada é composta principalmente por Ti, Si e O.

A separação mecânica do biovidro e metal após a aplicação do processo de adesão resultou em regiões com uma camada superficial modificada sobre o Ti ligado e na presença de pequenas partículas de biovidro ainda aderidos ao substrato metálico. Testes de bioatividade *in vitro* mostraram que a camada modificada obtida sobre o Ti ligado após a aplicação da adesão anódica com tempo de tratamento de 9 h seguida pela separação mecânica entre biovidro e metal é um meio efetivo de obter uma resposta bioativa positiva sobre o Ti ligado.

A aplicação de um campo elétrico, de modo semelhante ao utilizado no processo de adesão anódica, pode ser utilizado para promover uma modificação superficial no Ti ligado com o intuito de induzir uma resposta bioativa positiva.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Adesão anódica: Aplicar as sugestões dadas em relação o uso da técnica da adesão anódica para unir biovidros a superfícies não planas de implantes fabricados em Ti ligado. Utilizar biovidros com coeficiente de expansão térmica mais próximos ao do Ti ligado. Utilizar a técnica de eletropolimento para preparar a superfície do Ti ligado. Avaliar o efeito destas medidas sobre a resistência da adesão

Eletrolise em estado sólido: realizar tratamentos por longos períodos em altas temperaturas e potenciais para produzir camadas modificadas com maior espessura. Caracterizar a camada modificada obtida quanto a composição química e quanto a bioatividade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBAUGH, Kevin B. Electrode Phenomena during Anodic Bonding of Silicon to Sodium Borosilicate Glass. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 138, n. 10, p. 3089, 1 out. 1991.
- ALBAUGH, Kevin B.; RASMUSSEN, Don H. Rate Processes during Anodic Bonding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 10, p. 2644–2648, out. 1992.
- ALBREKTSSON, T *et al.* Osseointegrated titanium implants. *Acta orthopaedica Scandinavica*, v. 52, n. 2, p. 155–170, 1981.
- ANTHONY, Thomas R. Anodic bonding of imperfect surfaces. *Journal of Applied Physics*, v. 54, n. 5, p. 2419, 1983.
- AWONUSI, Ayorinde; MORRIS, Michael D.; TECKLENBURG, Mary M. J. Carbonate Assignment and Calibration in the Raman Spectrum of Apatite. *Calcified Tissue International*, v. 81, n. 1, p. 46–52, 2 jul. 2007.
- BALAMURUGAN, A. *et al.* Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 4, p. 1192–1198, jan. 2009.
- BALAZIC, Matej *et al.* Review : titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*, v. 1, n. 1, p. 3–34, 2007.
- BANNON, B P; MILD, E E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. *ASTM STP796*, p. 7–15, 1983.
- BETTENCOURT, A *et al.* Surface studies on acrylic bone cement. *International journal of pharmaceutics*, v. 278, n. 1, p. 181–6, 18 jun. 2004.
- BIRKS, N; MEIER, G H; PETTIT, F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- BLOM, M T *et al.* Local anodic bonding of Kovar to Pyrex aimed at high-pressure, solvent-resistant microfluidic connections. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 11, n. 4, p. 382–385, 2001.
- BOROM, MARCUS P. Electron-Microprobe Study of Field-Assisted Bonding of Glasses to Metals. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 56, n. 5, p. 254–257, maio 1973.
- BRÅNEMARK, P.-I.; ALBREKTSSON, T. Titanium Implants Permanently Penetrating Human Skin. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*, v. 16, n. 1, p. 17–21, jan. 1982.
- BRÅNEMARK, Per-Ingvar; ZARB, G A; ALBREKTSSON, T. *Tissue-integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry*. 1. ed. Berlin: Quintessence, 1985. (Quintessence books).
- BRIAND, Danick; WEBER, Patrick; F. DE ROOIJ, Nicolaas. Bonding properties of metals

anodically bonded to glass. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 114, n. 2–3, p. 543–549, set. 2004.

CALADO, Veronica; MONTGOMERY, Douglas. *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

CAO, Wanpeng; HENCH, Larry L. Bioactive Materials. *Ceramics International*, v. 22, p. 493–507, 1996.

COZMA, A; PUERS, B. Characterization of the electrostatic bonding of silicon and Pyrex glass. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 5, n. 2, p. 98–102, 1 jun. 1995.

DONALD, I. W. *et al.* Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass–ceramic-to-metal seals and coatings. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 7, p. 1975–2000, 6 jan. 2011.

DUNN, Martin L; CUNNINGHAM, Shawn J; LABOSSIERE, Paul E.W. Initiation toughness of silicon/glass anodic bonds. *Acta Materialia*, v. 48, n. 3, p. 735–744, fev. 2000.

DZIUBAN, J.A. *Bonding in Microsystem Technology*. 1. ed. Amsterdam: Springer, 2006.

ELLIOTT, S. R. Amorphous Solids: An Introduction. In: C. R. A. CATLOW (Org.). *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids*. Madri: Springer Netherlands, 1994. p. 73–86.

ELREFAEY, A; JANCZAK-RUSCH, J; KOEBEL, M M. Direct glass-to-metal joining by simultaneous anodic bonding and soldering with activated liquid tin solder. *Journal of Materials Processing Tech.*, v. 214, n. 11, p. 2716–2722, 2014.

FARID, Saad B H. Modeling of Viscosity and Thermal Expansion of Bioactive Glasses. *International Scholarly Research Notices*, v. 2012, p. 9–14, 2012.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3, p. 397–425, maio 2009.

GOMEZ-VEGA, J. M. *et al.* Novel Bioactive Functionally Graded Coatings on Ti6Al4V. *Advanced Materials*, Diferença entre CTE do Ti6Al4V e 45S5 impossibilita que seja feito um revestimento estável., v. 12, n. 12, p. 894–898, jun. 2000.

HENCH, L. L. *et al.* Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 5, n. 6, p. 117–141, nov. 1971.

HENCH, Larry L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 7, p. 1705–1728, 1998.

HENCH, Larry L. The story of Bioglass. *Journal of materials science. Materials in medicine*, v. 17, n. 11, p. 967–78, nov. 2006.

HENCH, Larry L; ANDERSSON, Orjan. Bioactive glasses. *An Introduction to Bioceramics*. 2. ed. London: World Scientific Publishing Company, 1993. p. 49–70.

HENCH, Larry L; ETHRIDGE, E C. *Biomaterials: An interfacial approach*. 1. ed. New York:

Academic Press, 1982.

HÖK, Bertil. Anodic bonding of gallium arsenide to glass. *Applied Physics Letters*, v. 43, n. 3, p. 267, 1983.

HUANG, Jung-Tang; YANG, Hsueh-An. Improvement of bonding time and quality of anodic bonding using the spiral arrangement of multiple point electrodes. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 102, n. 1–2, p. 1–5, dez. 2002.

HURD, D.S.; CARETTA, R.; GERBERICH, W.W. An experimental fracture mechanics study of a strong interface: The silicon/glass anodic bond. *Journal of Materials Research*, v. 10, n. 2, p. 387–400, 1995.

IKEDA, Hiroshi *et al.* Generation of alkali-free and high-proton concentration layer in a soda lime glass using non-contact corona discharge. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 6, p. 63303, 8 ago. 2013.

JONES, Julian R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta biomaterialia*, v. 9, n. 1, p. 4457–86, jan. 2013.

JOSEPH R. DAVIS (Org.). *Hand Book of Materials for Medical Devices*. 1. ed. Cleveland: ASM International, 2003.

KHANDAN, Omid *et al.* Wafer-scale titanium anodic bonding for microfluidic applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 205, p. 244–248, dez. 2014.

KIM, H. M *et al.* Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, v. 8, n. 6, p. 341–347, 1997.

KIM, YOUNG-HOO MD; KOOK, H.-K. MD; KIM, J.-S. MD. Total hip replacement with a cementless acetabular component and a cemented femoral component in patients younger than fifty years of age. *Journal of Bone & Joint Surgery - American Volume*, v. 84, n. 5, p. 770–774, 2002.

KITSUGI, T *et al.* Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide (TiO₂) and titanium silicate (Ti₅Si₃). *Journal of biomedical materials research*, v. 32, n. 2, p. 149–56, out. 1996.

KNOWLES, K. M.; VAN HELVOORT, A. T. J. Anodic bonding. *International Materials Reviews*, v. 51, n. 5, p. 273–311, 1 out. 2006.

KOKUBO, Tadashi; TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, maio 2006.

KORKUSUZ, Petek; KORKUSUZ, Feza. Hard Tissue - Biomaterials Interactions. In: YASZEMSKI, MICHAEL J *et al.* (Org.). *Biomaterials in Orthopedics*. 1. ed. New York: Taylor & Francis, 2013. p. 1–40.

LEE, Duck-Jung *et al.* Glass-to-glass electrostatic bonding with intermediate amorphous silicon film for vacuum packaging of microelectronics and its application. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 89, n. 1–2, p. 43–48, mar. 2001.

- LEE, Thomas M H; HSING, I-Ming; LIAW, Connie Y N. An Improved Anodic Bonding Process Using Pulsed Voltage Technique. *Journal of microelectromechanical systems*, v. 9, n. 4, p. 469–473, 2000.
- LEPIENSKI, Carlos Maurício *et al.* electric field distribution on near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a dc potential. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 159, p. 204–212, 1993.
- LIM, E.H *et al.* Characterization of titanium silicide by Raman spectroscopy for submicron IC processing. *Microelectronic Engineering*, v. 43–44, p. 611–617, ago. 1998.
- LIN, Chung-Cherng; HUANG, Li-Chen; SHEN, Pouyan. Na₂CaSi₂O₆–P₂O₅ based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 40–42, p. 3195–3203, out. 2005.
- LIU, X; CHU, P; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 24 dez. 2004.
- LONG, M; RACK, H J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, n. 18, p. 1621–39, set. 1998.
- LUGSCHEIDER, E. *et al.* Modeling of the APS plasma spray process. *Computational Materials Science*, v. 7, n. 1–2, p. 109–114, dez. 1996.
- LUO, Wei *et al.* Anodic bonding using a hybrid electrode with a two-step bonding process. *Journal of Semiconductors*, v. 33, n. 6, p. 66001, 15 jun. 2012.
- MANDEL, J. *The Statistical Analysis of Experimental Data*. 1. ed. New York: Dover Publications, 1964. (Dover Books on Mathematics).
- MILONE, G. *Estatística: geral e aplicada*. 1. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.
- MORSY, Morsy Amin; IKEUCHI, Kenji; USHIO, Masao. Mechanism of Enlargement of Intimately Contacted Area in Anodic Bonding of Kovar Alloy to Borosilicate Glass. *Materials Transactions*, v. 37, n. 9, p. 1511–1517, 1996.
- MROZEK, Piotr. Bioactive Glass Particles Field-Assisted Sealing To Titanium Implant Glass-Based Coatings. *Surface Review and Letters*, v. 16, n. 1, p. 1–3, fev. 2009.
- NEMANICH, R.J.; FIORDALICE, R.W.; JEON, H. Raman scattering characterization of titanium silicide formation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 25, n. 5, p. 997–1002, maio 1989.
- NIINOMI, Mitsuo. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, n. 3, p. 477–486, mar. 2002.
- OBATA, Akiko; NAKAMURA, Satoshi; YAMASHITA, Kimihiro. Interpretation of electrical polarization and depolarization mechanisms of bioactive glasses in relation to ionic migration. *Biomaterials*, v. 25, n. 21, p. 5163–9, set. 2004.
- ODO, Gilberto Y.; NOGUEIRA, Leonardo N.; LEPIENSKI, Carlos M. Ionic migration effects on

the mechanical properties of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, n. 1–3, p. 232–236, jun. 1999.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, jan. 1992.

PAITAL, Sameer R.; DAHOTRE, Narendra B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 66, n. 1–3, p. 1–70, ago. 2009.

PAZO, A.; SAIZ, E.; TOMSIA, A.P. Silicate glass coatings on Ti-based implants. *Acta Materialia*, v. 46, n. 7, p. 2551–2558, abr. 1998.

POPA, A.C. *et al.* Nanomechanical characterization of bioglass films synthesized by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 553, p. 166–172, fev. 2014.

POSPULA, Wieslaw. Total hip replacement--past, present and future. *Kuwait Medical Journal*, v. 36, n. 4, p. 250–255, jul. 2004.

RACK, H.J.; QAZI, J.I. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 26, n. 8, p. 1269–1277, set. 2006.

RATNER, Buddy D. *et al.* (Org.). *Biomaterials Science*. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2013.

RAWLINGS, R D. Bioactive glasses and glass-ceramics. *Clinical materials*, v. 14, n. 2, p. 155–79, jan. 1993.

RHO, J Y; TSUI, T Y; PHARR, G M. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. *Biomaterials*, v. 18, n. 20, p. 1325–30, out. 1997.

ROSALES-LEAL, J.I. I *et al.* Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 365, n. 1–3, p. 222–229, ago. 2010.

SAHA, Ranjana; NIX, William D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, v. 50, n. 1, p. 23–38, jan. 2002.

SAIZ, E *et al.* In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials*, v. 23, n. 17, p. 3749–3756, set. 2002.

SCHÄFER, M.; WEITZEL, K.-M. Numerical model for electro-poling. *Solid State Ionics*, v. 282, p. 70–75, 2015.

SCHMIDT, B *et al.* In situ investigation of ion drift processes in glass during anodic bonding. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 67, n. 91, p. 191–198, 1998.

SIBUM, H. Titanium and Titanium Alloys—From Raw Material to Semi-finished Products. *Advanced Engineering Materials*, v. 5, n. 6, p. 393–398, 26 jun. 2003.

SOARES, Paulo *et al.* Effect of a bioactive glass-ceramic on the apatite nucleation on titanium

surface modified by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 22, p. 4601–4605, 2012.

SOLA, A *et al.* Bioactive glass coatings: a review. *Surface Engineering*, v. 27, n. 8, p. 560–572, set. 2011.

STANCIU, Ga *et al.* Investigation of the Hydroxyapatite Growth on Bioactive Glass Surface. *Journal of Biomedical & Pharmaceutical Engineering*, Ca-P ratio, v. 1, p. 34–39, 2007.

SUL, Young-Taeg *et al.* Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials*, v. 23, n. 2, p. 491–501, jan. 2002.

SUMITOMO CHEMICAL CO. *Implant-body for bone, joints and teeth and method for its production*. . Japão: [s.n.]. , 1975

TRIOLA, M F. *Introdução à estatística*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. *Journal of Materials Research*, v. 14, n. 1, p. 292–301, jul. 1999.

VAN HELVOORT, A. T. J. *et al.* Anodic oxidation during electrostatic bonding. *Philosophical Magazine*, v. 84, n. 6, p. 505–519, 21 fev. 2004.

WALLIS, G. Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, n. 10, p. 563–567, out. 1970.

WALLIS, George. Field assisted glass sealing. *Electrocomponent Science and Technology*, v. 2, n. 1, p. 45–53, 1975.

WALLIS, George; POMERANTZ, Daniel I. Field Assisted Glass-Metal Sealing. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 10, p. 3946–3949, 1969.

WANG, Kathy. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, v. 213, n. 1–2, p. 134–137, 1996.

WEI, J *et al.* Low temperature wafer anodic bonding. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 13, n. 2, p. 217–222, 1 mar. 2003.

WEI, J.; WONG, C.K.; LEE, L.C. Improvement of anodic bond quality with the assistance of sputtered amorphous film. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 113, n. 2, p. 218–225, jul. 2004.

WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*. 1. ed. [S.l.]: CRC Presss, 1981.

WISE, D L. *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering: Part A: Materials---* *Volume 2 (in Two Volumes)*. [S.l.]: Marcel Dekker, 1995. (Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering: Materials).

WU, Jim-Wei *et al.* Realization of ultrafast and high-quality anodic bonding using a non-contact scanning electrode. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 23, n. 7, p. 75008, 2013.

YANG, Chii-Rong; WU, Jim-Wei; CHANG, Long-Yin. Design and implementation of a novel conical electrode for fast anodic bonding. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 24, n. 10, p. 105003, 1 out. 2014.

YI, Wei *et al.* In vitro bioactivity of 3D Ti-mesh with bioceramic coatings in simulated body fluid. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 2, n. 3, p. 210–214, set. 2014.

ZADPOOR, Amir Abbas. Relationship between in vitro apatite-forming ability measured using simulated body fluid and in vivo bioactivity of biomaterials. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, v. 35, p. 134–43, 1 fev. 2014.

ZHAO, Yafan; CHEN, Chuankong; WANG, Diangang. the Current Techniques for Preparing Bioglass Coatings. *Surface Review and Letters*, v. 12, n. 4, p. 505–513, ago. 2005.